

# **Determinação do ciclo termodinâmico de um gerador hidráulico acionado termicamente**

*João Pedro Machado Ferreira*

**Dissertação do MIEM**

Orientadores: Professor Fernando Gomes de Almeida

Professor João Pedro Falcão Carneiro



**Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto**  
**Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica**

Julho de 2013



## Resumo

A falta de informação sobre os Oceanos, aliada à grande percentagem da superfície terrestre que ocupam, faz com que a sua exploração seja de grande interesse para a humanidade. A constante exposição da superfície da água ao Sol leva a que a temperatura aí seja superior à das profundezas e, portanto, os Oceanos podem ser vistos como um vasto reservatório de energia térmica. Para se fazer exploração oceânica de uma maneira eficiente surgiram os *thermal gliders*, um tipo de AUV que se move ao longo do Oceano devido à sua geometria e a variações de flutuabilidade. Estas são provocadas por um gerador hidráulico acionado termicamente, o qual foi o objeto de estudo desta dissertação.

Para captar a energia térmica do Oceano e convertê-la em energia útil, o gerador hidráulico tem um PCM. Face à importância que este tem no sistema, o conhecimento das suas propriedades *PVT* e termodinâmicas é indispensável à determinação do ciclo termodinâmico pretendido. Neste sentido, selecionou-se um PCM (mais concretamente uma parafina) para o gerador, adequado às condições de funcionamento de um *thermal glider*. Porém, não se encontraram os dados da superfície *PVT* da parafina escolhida, pelo que, antes de se procurar uma alternativa se analisaram outras parafinas. Concluiu-se que, nestas, o modo como o volume específico varia, em função de condições diferentes de pressão e temperatura, é idêntico, o que permitiu estimar a superfície *PVT* para um PCM semelhante ao pretendido.

Posto isto, definiu-se o ciclo termodinâmico descrito pelo PCM. Este serviu para determinar a energia que se consegue acumular, o calor que é necessário absorver para tal e o rendimento do gerador, por cada quilograma de parafina que se use. Além disso, como a evolução do estado desta ao longo do ciclo é influenciada pelo óleo do circuito hidráulico e o gás do acumulador, este também foi útil para se caracterizar os restantes elementos do sistema de modo a maximizar a produção de energia.



# Determination of the thermodynamic cycle for a thermally actuated pump

## Abstract

The shortage of information concerning the Oceans, together with the fact that they cover a high percentage of the Earth's surface, makes its exploration a matter of great interest to the humanity. The water's continuous exposure to the sun makes the temperature on the surface higher than in the deep, which means the Oceans can be seen as a huge reservoir of thermal energy. For an efficient oceanic exploration, thermal gliders were created, an AUV that moves across the Oceans due to its geometry and small variations of its buoyancy. These are achieved by a hydraulic pump, which was the subject of this dissertation.

In order to collect the Oceans' thermal energy and make it suitable for use, the hydraulic pump has a PCM. Due to its importance in the system, the knowledge of its  $PVT$  and thermodynamic properties are vital for the determination of the thermodynamic cycle. Therefore, a PCM has been selected (a paraffin, to be more specific) for the pump, adequate to the functional conditions of a thermal glider. However, one cannot find the  $PVT$  data of the chosen paraffin, which led to an analysis of other paraffin before seeking an alternative. It has been concluded that in these materials, the way the specific volume varies according to different conditions of pressure and temperature is quite similar, which allowed estimating the  $PVT$  surface for a PCM identical to the envisioned.

Subsequently, the thermodynamic cycle described by the PCM has been defined. This was used for determining how much energy it is possible to accumulate, as well as the heat that is necessary to absorb and the thermal efficiency of the pump, per each kilogram of paraffin that is used. Moreover, since the evolution of the paraffin's state during the cycle is influenced by the hydraulic circuit's oil and the accumulator's gas, this was also useful for characterizing the rest of the elements present in the system, for the sake of maximizing the production of energy.



## Agradecimentos

Em primeiro lugar os meus agradecimentos vão para os meus orientadores, Professor Fernando Gomes de Almeida e Professor João Pedro Falcão Carneiro, pelo acompanhamento e motivação que me deram, partilha de conhecimentos e disponibilidade.

Ao meu pai, à minha irmã, aos meus padrinhos e amigos mais chegados também um forte agradecimento, por todo o apoio, força, educação e alegrias que me deram, não só ao longo desta etapa, mas em toda a minha vida.

Por último, quero também agradecer àqueles que me acompanharam ao longo do meu percurso académico, quer na Universidade do Minho, quer no ramo de automação da FEUP, por todo o companheirismo e momentos de discussão e aprendizagem que tivemos.

## Índice de Conteúdos

Resumo .....	iii
Abstract .....	v
Agradecimentos .....	vii
Índice de Conteúdos .....	viii
Índice de Figuras .....	ix
Índice de Tabelas .....	xiii
1 Introdução .....	1
1.1 <i>Thermal Gliders</i> .....	2
1.2 Gerador hidráulico acionado termicamente .....	5
1.3 PCM – <i>Phase Change Material</i> .....	5
1.4 Descrição do sistema .....	7
1.5 Estrutura da dissertação .....	8
2 Superfície <i>PVT</i> e propriedades termodinâmicas do PCM .....	9
2.1 Análise às superfícies <i>PVT</i> dos PCMs conhecidos .....	11
2.2 Estimação da superfície aproximada do PCM .....	20
2.2.1 Determinação dos pontos de referência para cada fase .....	21
2.2.2 Determinação do plano da fase sólida .....	22
2.2.3 Determinação do plano da fase líquida .....	26
2.2.4 Determinação do plano da zona de transição .....	26
2.2.5 Superfície <i>PVT</i> aproximada do PCM .....	28
2.3 Propriedades termodinâmicas do PCM .....	30
3 Determinação do Ciclo Termodinâmico .....	31
3.1 Descrição do ciclo termodinâmico .....	32
3.2 Algoritmo para definição do ciclo termodinâmico do sistema .....	36
3.3 Determinação das trocas de calor e trabalho realizado pelo PCM .....	47
3.4 Algoritmo para determinação do trabalho e calor trocado no ciclo termodinâmico .....	49
3.5 Simulações e análise de resultados .....	52
4 Conclusões .....	61
5 Referências e Bibliografia .....	65
ANEXO A [8]: Tabelas e curvas <i>PVT</i> do Undecane, Tetradecane, Hexadecane, Tetracosane, Hexatriacotane e Tetretracotane .....	67



## Índice de Figuras

Figura 1 - <i>Slocum</i> , o primeiro <i>thermal glider</i> desenvolvido. ....	2
Figura 2 – Trajetória em dente de serra descrita por um <i>glider</i> . ....	2
Figura 3 - Constituição e etapas do ciclo de funcionamento do sistema do <i>Slocum</i> <sup>[2]</sup> . ....	4
Figura 4 – Classes de materiais com potencialidade para serem utilizados como PCM e as suas gamas de temperatura de funcionamento e de calor latente <sup>[6]</sup> . ....	6
Figura 5 – Sistema hidráulico que contém o gerador acionado termicamente. ....	7
Figura 6 – Superfície <i>PVT</i> do n-Undecane. ....	12
Figura 7 – Superfície <i>PVT</i> do n-Tetradecane. ....	12
Figura 8 – Superfície <i>PVT</i> do n-Hexadecane. ....	12
Figura 9 – Superfície <i>PVT</i> do n-Tetracosane. ....	12
Figura 10 – Superfície <i>PVT</i> do n-Hexatriacotane. ....	13
Figura 11 – Superfície <i>PVT</i> do n-Tetratetracotane. ....	13
Figura 12 – Evolução de $(\partial v/\partial T)_p$ , na fase líquida das parafinas analisadas. ....	15
Figura 13 - Evolução de $(\partial v/\partial T)_p$ , na fase sólida das parafinas analisadas. ....	15
Figura 14 – Evolução de $(\partial v/\partial T)_p$ na zona de transição das parafinas analisadas. ....	16
Figura 15 - Evolução de $(\partial v/\partial p)_T$ na fase líquida das parafinas analisadas. ....	18
Figura 16 - Evolução de $(\partial v/\partial p)_T$ na fase sólida e na zona de transição das parafinas analisadas. ....	18
Figura 17 - Evolução de $(\partial T/\partial p)_v$ das parafinas analisadas. ....	20
Figura 18 – Densidade vs Temperatura de algumas parafinas, à pressão ambiente <sup>[10]</sup> . ....	21
Figura 19 - Representação das regressões lineares para as isobáricas a 60, 80 e 100 bar na fase sólida. ....	23
Figura 20 - Aproximação do polinómio de 2º grau da zona de transição do PCM a uma regressão linear. ....	28
Figura 21 – Superfície <i>PVT</i> determinada para o PCM. ....	29
Figura 22 – Condutividade térmica de algumas parafinas <sup>[10]</sup> . ....	30

Figura 23 – Parte do circuito hidráulico do gerador para produção de energia a partir do PCM. ....	31
Figura 24 - Exemplo de ciclo termodinâmico do PCM da bomba volumétrica. ....	32
Figura 25 - Representação dos estados que o PCM assume durante o ciclo termodinâmico e transições entre estes. ....	35
Figura 26 - Menu inicial do programa desenvolvido para definir o ciclo termodinâmico. ....	37
Figura 27 - Legenda dos elementos dos fluxogramas. ....	37
Figura 28 – Fluxograma da vista global do algoritmo desenvolvido para definição do ciclo termodinâmico. ....	38
Figura 29 – Parte 1 de 3 do fluxograma do algoritmo da “Opção 1”, referente ao <i>input</i> de dados e cálculos entre os pontos 1 e 2 do ciclo termodinâmico. ....	39
Figura 30 - Parte 1 de 3 do fluxograma do algoritmo da “Opção 2”, referente ao <i>input</i> de dados e cálculos entre os pontos 1 e 2 do ciclo termodinâmico. ....	40
Figura 31 - Parte 1 de 3 do fluxograma do algoritmo da “Opção 3”, referente ao <i>input</i> de dados e cálculos entre os pontos 1 e 2 do ciclo termodinâmico. ....	40
Figura 32 - Parte 2 de 3 do fluxograma do algoritmo da “Opção 1”, referente aos cálculos entre os pontos 2 e 3 do ciclo termodinâmico. ....	43
Figura 33 - Parte 2 de 3 do fluxograma do algoritmo da “Opção 2”, referente aos cálculos entre os pontos 2 e 3 do ciclo termodinâmico. ....	44
Figura 34 - Parte 2 de 3 do fluxograma do algoritmo da “Opção 3”, referente aos cálculos entre os pontos 2 e 3 do ciclo termodinâmico. ....	45
Figura 35 – Parte 3 de 3 dos fluxogramas dos algoritmos da “Opção 1”, “Opção 2” e “Opção 3”, referentes aos cálculos entre os pontos 3 e 4 do ciclo termodinâmico. ....	45
Figura 36 - <i>Output</i> do programa para o exemplo referido. ....	46
Figura 37 - Diagrama $p$ - $V$ do ciclo termodinâmico simulado como exemplo. ....	46
Figura 38 - Representação do ciclo termodinâmico na superfície $PVT$ do PCM. ....	47
Figura 39 – Representação da transformação de uma transição entre dois estados num processo a pressão constante seguido de um outro a volume constante. ....	48
Figura 40 – Novo ponto a considerar nas iterações (em cima da mudança de fase) para se fazer uma variação do $c_p$ mais correta. ....	49
Figura 41 – Fluxograma para cálculo do trabalho e calor trocado em cada transição do ciclo termodinâmico. ....	50

Figura 42 - <i>Output</i> do programa para cálculo dos calores trocados e trabalho realizado pelo ciclo termodinâmico. ....	52
Figura 43 - Trabalho do ciclo em função da pré-carga e volume inicial do acumulador.....	54
Figura 44 - Trabalho exercido sobre o acumulador em função da pré-carga e volume inicial do acumulador. ....	54
Figura 45 - Calor absorvido em função da pré-carga e volume inicial do acumulador.....	55
Figura 46 - Rendimento do sistema em função da pré-carga e volume inicial do acumulador. ....	56
Figura 47 – Trabalho do ciclo em função do volume e do coeficiente de compressibilidade do óleo.....	57
Figura 48 - Trabalho exercido sobre o acumulador em função do volume inicial e do coeficiente de compressibilidade do óleo.....	57
Figura 49 - Calor absorvido em função do volume inicial e do coeficiente de compressibilidade do óleo.....	58
Figura 50 - Rendimento em função do volume inicial e do coeficiente de compressibilidade do óleo.....	58
Figura 51 – Variação do volume específico em função da temperatura, para diferentes pressões, do n-Undecane.....	68
Figura 52 - Variação do volume específico em função da pressão, para diferentes temperaturas, do n-Undecane. ....	69
Figura 53 - Variação do volume específico em função da temperatura, para diferentes pressões, do n-Tetradecane. ....	71
Figura 54 - Variação do volume específico em função da pressão, para diferentes temperaturas, do n-Tetradecane.....	72
Figura 55 - Variação do volume em função da temperatura, para diferentes pressões, do n-Hexadecane. ....	74
Figura 56 - Variação do volume em função da pressão, para diferentes temperaturas, do n-Hexadecane. ....	75
Figura 57 - Variação do volume em função da temperatura, para diferentes pressões, do n-Tetracosane.....	77
Figura 58 - Variação do volume em função da pressão, para diferentes temperaturas, do n-Tetracosane.....	78

Figura 59 - Variação do volume em função da temperatura, para diferentes pressões, do n-Hexatriacotane.....	80
Figura 60 - Variação do volume em função da pressão, para diferentes temperaturas, do n-Hexatriacotane.....	81
Figura 61 - Variação do volume em função da temperatura, para diferentes pressões, do n-Tetratetracotane. ....	83
Figura 62 - Variação do volume em função da pressão, para diferentes temperaturas, do n-Tetratetracotane. ....	84

## Índice de Tabelas

Tabela 1 - Algumas propriedades termofísicas de parafinas <sup>[6]</sup> . ....	9
Tabela 2 – Temperaturas notáveis dos intervalos de fusão das parafinas que se conhecem os dados <i>PVT</i> e do PCM deste estudo. ....	11
Tabela 3 - Valores de $(\partial v/\partial T)_p$ das regressões feitas para cada isobárica do n-Undecane, n-Tetradecane, n-Hexadecane e n-Tetracosane, e os respetivos coeficientes de determinação. ....	14
Tabela 4 - Valores de $(\partial v/\partial T)_p$ das regressões feitas para cada isobárica do n-Hexatriacotane e do n-Tetratetracotane, e os respetivos coeficientes de determinação. ....	14
Tabela 5 - Valores de $(\partial v/\partial p)_T$ das regressões feitas para cada isotérmica do n-Undecane e do n-Tetradecane, e respetivos coeficientes de determinação. ....	16
Tabela 6 - Valores de $(\partial v/\partial p)_T$ das regressões feitas para cada isotérmica do n-Hexadecane e do n-Tetracosane, e respetivos coeficientes de determinação. ....	17
Tabela 7 - Valores de $(\partial v/\partial p)_T$ das regressões feitas para cada isotérmica do n-Hexatriacotane e do n-Tetratetracotane, e respetivos coeficientes de determinação. ....	17
Tabela 8 - Valores de $(\partial T/\partial p)_v$ das regressões feitas para cada isocórica do n-Undecane, n-Tetradecane e do n-Hexadecane, e respetivos coeficientes de determinação. ....	19
Tabela 9 - Valores de $(\partial T/\partial p)_v$ das regressões feitas para cada isocórica do n-Tetracosane, n-Hexatriacotane e do n-Tetratetracotane, e respetivos coeficientes de determinação. ....	19
Tabela 10 - Interpolações para determinação dos pontos de referência de cada fase. ....	22
Tabela 11 – Organização dos dados para calcular o valor aproximado de $(\partial v/\partial T)_p$ na fase sólida do PCM a diferentes pressões. ....	22
Tabela 12 – Valores de $(\partial v/\partial T)_p$ na fase sólida do PCM e coeficientes de determinação das regressões lineares feitas para cada isobárica. ....	23
Tabela 13 – Coeficientes de determinação das regressões feitas para se estimarem valores de $(\partial v/\partial p)_T$ na fase sólida do n-Tetracosane, n-Hexatriacotane e do n-Tetratetracotane. ....	24
Tabela 14 – Organização dos dados para calcular o valor aproximado de $(\partial v/\partial p)_T$ na fase sólida do PCM a diferentes temperaturas. ....	25
Tabela 15 - Valores de $(\partial v/\partial p)_T$ na fase sólida do PCM e coeficientes de determinação das regressões lineares feitas para cada isotérmica. ....	25
Tabela 16 - Valores de $(\partial v/\partial T)_p$ para cada isobárica da fase líquida do PCM. ....	26

Tabela 17 - Valores de $(\partial v/\partial p)_T$ para cada isotérmica da fase líquida do PCM. ....	26
Tabela 18 - Valores de $(\partial v/\partial T)_p$ na zona de transição do PCM e coeficientes de determinação das regressões lineares feitas para cada isobárica. ....	27
Tabela 19 - Coeficientes $C_1$ , $C_2$ e $C_3$ das isocóricas da zona de transição do n-Tetradecane, n-Hexatriacotane e do n-Tetratetracotane.....	27
Tabela 20 – Variação do volume específico do PCM em função da pressão e temperatura.	29
Tabela 21 - Parâmetros fixos, variados e avaliados em cada tipo de ensaios.....	53
Tabela 22 - Variação do volume específico do n-Undecane em função da pressão e temperatura. ....	70
Tabela 23 - Variação do volume específico do n-Tetradecane em função da pressão e temperatura. ....	73
Tabela 24 - Variação do volume específico do n-Hexadecane em função da pressão e temperatura. ....	76
Tabela 25 - Variação do volume específico do n-Tetracosane em função da pressão e temperatura. ....	79
Tabela 26 - Variação do volume específico do n-Hexatriacotane em função da pressão e temperatura. ....	82
Tabela 27 - Variação do volume específico do n-Tetratetracotane em função da pressão e temperatura. ....	85

## 1 Introdução

O facto de aproximadamente 70% da superfície da Terra estar coberta por Oceanos <sup>[1]</sup>, acerca dos quais ainda pouco se descobriu, revela que uma parte considerável do planeta está por conhecer. A exploração oceânica, com vista à identificação dos recursos que lá existem, por exemplo, é portanto uma área de grande interesse para a humanidade. Este tipo de investigação é normalmente realizado por navios ou amarrações. No entanto, estas duas soluções são muito dispendiosas pois exigem elevados investimentos iniciais e de manutenção aos quais, no caso dos navios, se acrescentam os gastos de operação em combustível e tripulação. Além disto, a cobertura espacial e temporal que se consegue com estas soluções está longe de ser a desejada. As amarrações apenas possibilitam fazer exploração em profundidade. No que toca aos navios, só se consegue recolher informação numa linha reta do Oceano e a duração das expedições está limitada pelo tempo que a tripulação pode permanecer em alto mar.

A constante exposição da superfície dos Oceanos ao Sol faz com que estes sejam continuamente aquecidos. Porém, o calor recebido é insuficiente para uniformizar a temperatura das suas águas, que diminui com o aumento da profundidade. Existe portanto uma diferença de temperatura, entre a superfície e as profundezas dos Oceanos, que faz destes um grande reservatório de energia térmica pronta a ser recolhida e utilizada pelo Homem.

Posto isto, uma alternativa às soluções acima referidas para monitorização dos Oceanos, são os *thermal gliders*, um tipo de AUV (*Autonomous Underwater Vehicle*) de muito baixa velocidade e consumo mas com elevada autonomia. A energia que estes utilizam para se moverem é produzida por um gerador hidráulico, acionado pela referida energia térmica de que se dispõe nos Oceanos. Na Figura 1, é possível observar o primeiro aparelho deste tipo, o *Slocum*, proposto por Henry Stommel em 1989 e desenvolvido em parceria com o investigador Doug Webb. O nome deste honra Joshua Slocum, a primeira pessoa a fazer a solo uma circum-navegação à vela <sup>[2]</sup>.

Apesar de já existirem soluções comerciais de *thermal gliders*, estas carecem de optimização, mais concretamente no que diz respeito à utilização da fonte de energia. Foi então com o objetivo de se obter uma solução para esta necessidade, que se propôs o tema desta dissertação: “Determinação do ciclo termodinâmico de um gerador hidráulico acionado termicamente”. Esta realizou-se no âmbito da Unidade Curricular de Dissertação do 5º ano do

Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica, ramo de Automação, da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.



Figura 1 - *Slocum*, o primeiro *thermal glider* desenvolvido.

### 1.1 *Thermal Gliders*

Em náutica, um *glider* é um veículo submarino equipado com hidrofólios que, por pequenas variações da sua flutuabilidade, converte parte do movimento vertical em horizontal, propulsionando-se assim ao longo do Oceano. Deste modo, descreve uma trajetória semelhante ao dente de uma serra, como ilustra a Figura 2. As suas travessias fazem-se com velocidades horizontais compreendidas entre 0.15 e 0.25 m/s, suficientes para vencer correntes marítimas moderadas, e com um ângulo de incidência que varia entre 10 e 40° [2], [3]. Estes parâmetros são limitados de maneira a permitir cobrir temporal e espacialmente o Oceano da maneira mais adequada, não impondo uma trajetória nem demasiado vertical nem demasiado horizontal.

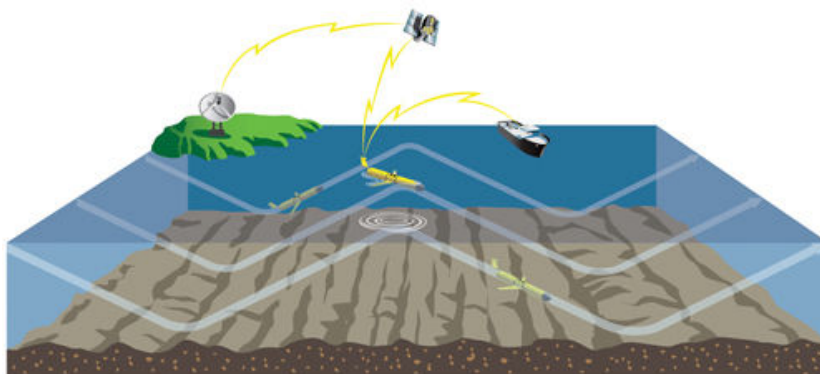


Figura 2 – Trajetória em dente de serra descrita por um *glider*.

Na travessia entre os extremos da sua trajetória, o *glider* está sujeito ao gradiente térmico do Oceano que, como já mencionado, é uma vasta fonte de energia térmica. Além da



abundância, esta está disponível a qualquer hora do dia, é gratuita, não poluente e pode ser recolhida durante o ciclo de funcionamento. Porém, a sua disponibilidade não é uniforme em todo o planeta nem durante todo o ano pois o gradiente térmico da água do Oceano é influenciado pela latitude e pela estação.

É desta fonte térmica que um *thermal glider* recolhe a energia necessária para variar a sua flutuabilidade e daí, a designação “*thermal*” adotada para este tipo de veículos. A captação de energia é levada a cabo por um PCM (*Phase Change Material*) durante a travessia no Oceano. Quando o *glider* se encontra a navegar para as profundezas, a temperatura da água envolvente diminui e com isso o PCM liberta calor e transita da sua fase líquida para a sólida. Este fenómeno é acompanhado por uma redução significativa do seu volume. No sentido inverso a temperatura da água aumenta, o que faz com que o PCM absorva calor, regresse à fase líquida e, na mudança de fase, dilate na mesma proporção em que havia encolhido. É a partir da variação volumétrica do PCM que se produz a energia necessária à mudança da flutuabilidade do *thermal glider*.

Na Figura 3 estão representadas as etapas do ciclo de funcionamento do sistema do *Slocum* que converte a energia térmica, disponível no Oceano, em energia útil. Pode-se observar que neste existem dois foles (designados fole exterior e interior), uma válvula direcional de 3 vias, 2 válvulas de retenção, um acumulador hidráulico e uma câmara onde se encontra o PCM. Este material, por captar a energia proveniente do gradiente térmico do Oceano e a converter em energia útil, pode ser visto como o gerador hidráulico do sistema.

O fole exterior serve para alterar a flutuabilidade do veículo, conferindo-lhe propulsão ascendente caso esteja preenchido de óleo e propulsão descendente no caso contrário. Posto isto, de seguida descrevem-se as etapas do ciclo do sistema apresentado na Figura 3:

- A Figura 3 a) representa o sistema em equilíbrio térmico com a superfície da água do Oceano. Nesse instante o azoto está comprimido, o fole exterior preenchido com óleo e o PCM encontra-se na fase líquida;
- O movimento de descida tem início com a válvula direcional a assumir uma posição que proporciona o fluxo de óleo do fole exterior para o interior (como representado na Figura 3 b)), pelo facto de este último ser mantido a menor pressão. À medida que o veículo navega para águas mais frias, o PCM solidifica e com isso contrai, o que provoca uma aspiração de óleo para o interior da sua câmara, proveniente do fole interior;
- O início da subida, Figura 3 c), é resultado da abertura da válvula direcional na sua outra posição. Esta permite então que o óleo contido no acumulador seja bombeado para o fole exterior, provocando assim uma mudança de flutuabilidade. Nesse instante, o PCM está na fase sólida e com o seu valor mínimo de volume em todo o ciclo;
- Por último, na Figura 3 d), o aumento da temperatura da água, consequente da trajetória ascendente do glider, faz com que o PCM absorva calor e mude novamente de fase, de sólido para líquido. Com isto este expande-se e faz com que o óleo volte a comprimir o gás do acumulador.

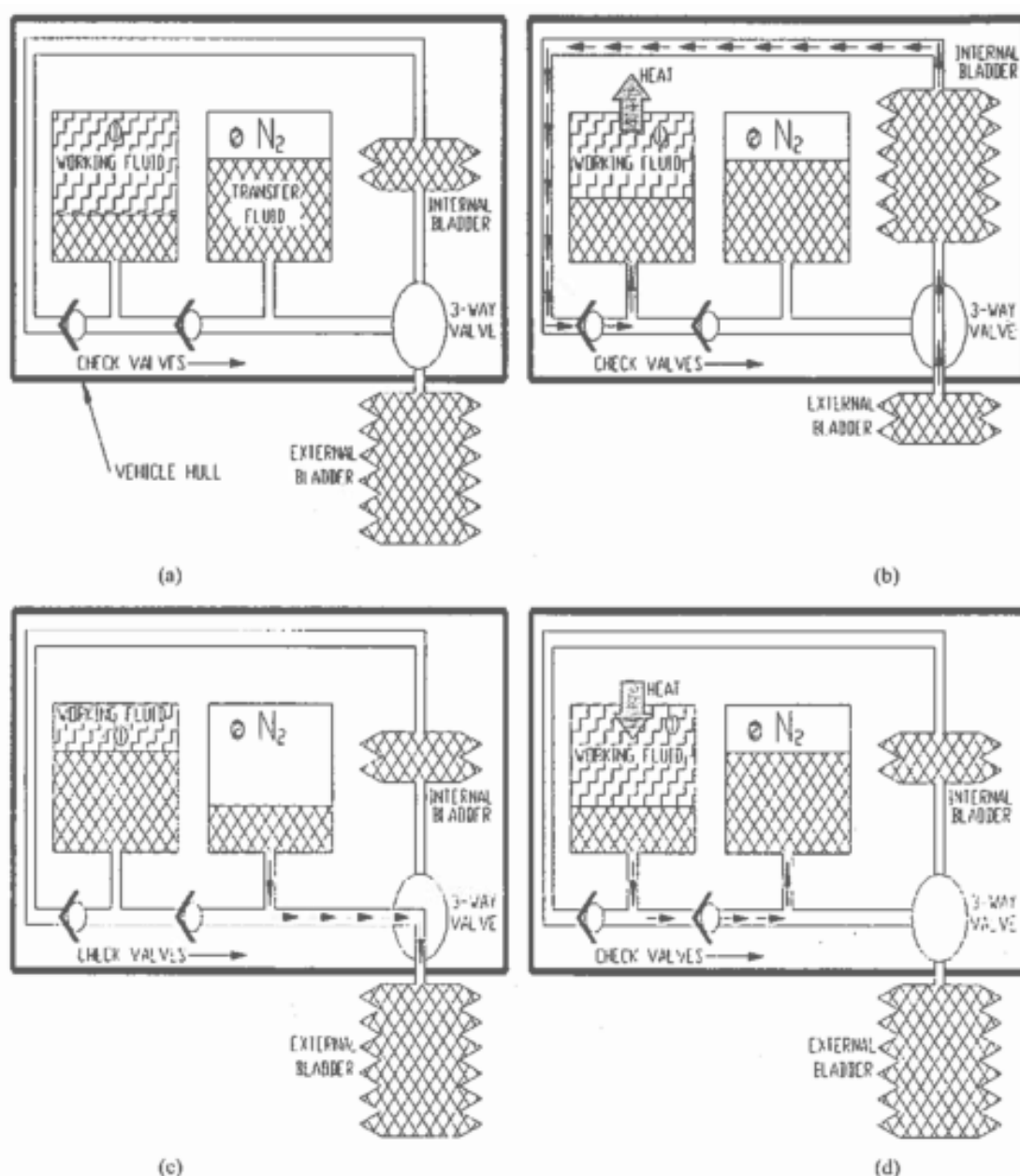


Figura 3 - Constituição e etapas do ciclo de funcionamento do sistema do *Slocum* <sup>[2]</sup>.

Embora ainda não tenha sido aqui mencionado, a energia para fazer variar a fluutuabilidade dos *gliders*, nos seus modelos iniciais, era armazenada em baterias elétricas. O recurso à energia térmica para propulsionar o veículo apenas se fez nas suas versões mais recentes. Esta foi uma inovação bastante importante pois, além de os tornar quase energeticamente independentes, conduziu a um aumento entre 3 a 4 vezes da sua autonomia <sup>[4]</sup>, conferindo-lhe capacidade de realizar travessias até 40.000 km <sup>[2]</sup>. Ao longo destas travessias os *gliders* atingem, por vezes, profundidades superiores a 1000 m.

Para se ter noção do rendimento de um equipamento deste tipo, tome-se como referência o gradiente térmico das águas do Oceano na zona do equador, onde à superfície a temperatura é de aproximadamente 26 °C e nas profundezas de 4.2 °C <sup>[1]</sup>. Com base na 2ª Lei da Termodinâmica e no corolário de Carnot, o rendimento teórico de uma máquina térmica operando entre duas fontes às referidas temperaturas é de aproximadamente 7.3%, como

apresentado na Equação (1). Como o rendimento real é ainda inferior ao teórico, a viabilidade de utilização de uma máquina térmica a operar entre estas duas fontes de calor pode ser questionada. Porém, a abundância de energia térmica disponível no meio do Oceano e o facto de esta ser gratuita são argumentos suficientes para justificar a sua utilização.

$$\eta_{teórico} = 1 - \frac{T_F}{T_Q} = 1 - \frac{273 + 4.2}{273 + 26} \approx 7.3\% \quad (1)$$

Face ao baixo rendimento deste tipo de equipamentos, a maximização da produção de energia é de elevada importância, pelo que um estudo como o que aqui é apresentado é fundamental para a sua otimização.

## 1.2 Gerador hidráulico acionado termicamente

Apresentados os principais aspetos relativos a *thermal gliders*, faz-se agora uma abordagem mais detalhada do gerador hidráulico acionado termicamente (também aqui referido como bomba volumétrica) que estes incorporam, responsável pela sua mobilidade. No caso destes veículos, a energia produzida pelo gerador é geralmente utilizada diretamente para fazer variar a sua flutuabilidade. Porém, nesta dissertação, estuda-se a bomba volumétrica desacoplada do consumo de energia e ligada diretamente a um acumulador hidráulico. Deste modo, a energia captada pode ser utilizada potencialmente para diversos fins, tais como, variar a sua flutuabilidade, alimentar os componentes eletrónicos do veículo ou até mesmo o acionamento de uma turbina para mover o *glider*.

Como já referido, o acionamento do gerador hidráulico faz-se através de energia térmica captada por um PCM que, com as trocas de calor, transita entre a fase sólida e líquida. Esta mudança de fase é acompanhada por uma variação significativa do seu volume, a partir da qual se produz a energia que se pretende armazenar no acumulador. Face à importância deste material no funcionamento do gerador hidráulico, de seguida faz-se uma breve abordagem aos PCMs. Depois, descreve-se o funcionamento do sistema desacoplado do consumo de energia.

## 1.3 PCM – Phase Change Material

Um PCM é um material que se usa para acumular e libertar grandes quantidades de energia no seu processo de transição de fase, entre as fases sólida e líquida. Este efeito também pode ser conseguido em transições do tipo sólida ↔ sólida, sólida ↔ vapor ou líquida ↔ vapor, porém, estas não são tão vantajosas para a aplicação em causa como a que é

usada: no caso da primeira, o processo é lento e há pouco calor envolvido; nas restantes, apesar de haver mais energia envolvida do que na transição sólida  $\leftrightarrow$  líquida, a fase gasosa obriga a que se use um grande volume, ou que a pressão seja bastante elevada, para se fazer o seu armazenamento, razão pela qual se tornam inviáveis <sup>[5]</sup>.

Algumas das aplicações mais comuns de materiais deste tipo são o armazenamento de energia térmica, climatização de edifícios, refrigeração de equipamentos e de produtos alimentares, atuadores de pequena dimensão, bombas de acionamento térmico, etc. Dependendo da finalidade, a escolha de um PCM deve ter em consideração, principalmente, a temperatura a que se dá a sua mudança de fase e o calor latente envolvido nesta. Estas duas propriedades devem-se adequar aos requisitos exigidos pela aplicação e às suas condições de funcionamento. Além disto, existe também um conjunto de fatores físicos (condutividade térmica, reprodutibilidade da mudança de fase, sobrearrefecimento, etc.), técnicos (variação volumétrica, compatibilidade com outros materiais, estabilidade química, etc.) e económicos (custo e reciclabilidade) que devem ser tidos em conta.

Posto isto, na Figura 4 são apresentadas as famílias de materiais com potencialidade de se usarem como PCM, em função da sua temperatura de fusão e do calor latente por unidade de volume. Das famílias expostas, as parafinas são a mais adequada à utilização no *thermal glider*. A gama de funcionamento, que engloba o intervalo de temperaturas do Oceano, e fatores como a boa capacidade de acumulação de energia por unidade de massa, variação volumétrica significativa na mudança de fase (na ordem de 10%), exigência de poucos requisitos de segurança e não serem poluentes, são as principais razões que levam à sua escolha. Como principal contrapartida, as parafinas têm fraca condutividade térmica. Para concluir, apenas referir que a composição química das parafinas é do tipo  $C_n H_{2n+2}$  <sup>[6]</sup>.

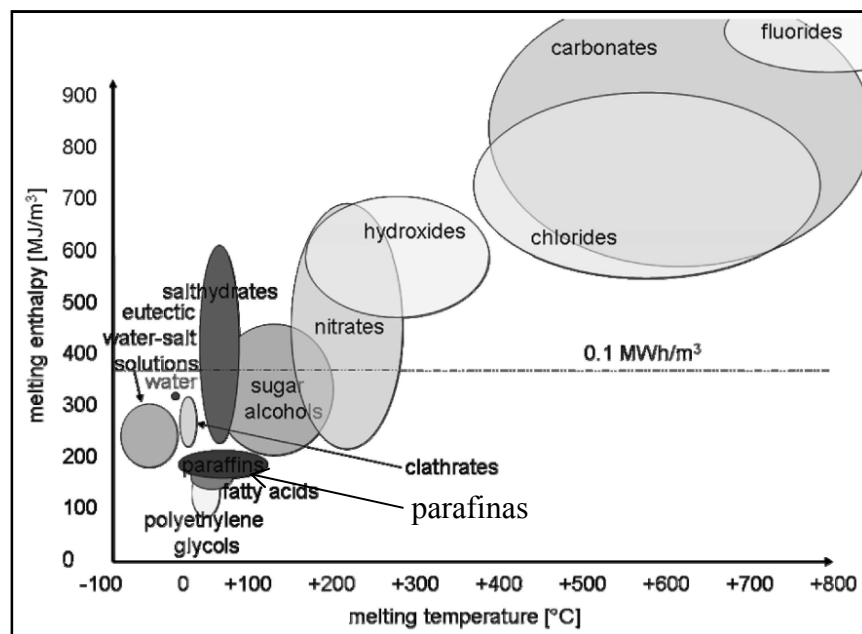


Figura 4 – Classes de materiais com potencialidade para serem utilizados como PCM e as suas gamas de temperatura de funcionamento e de calor latente <sup>[6]</sup>.

#### 1.4 Descrição do sistema

Antes de se explicar o funcionamento do sistema, descreve-se como este é constituído para se conhecerem todos os seus componentes e se poderem fazer futuras referências. Na Figura 5 está representado o esquema de um sistema hidráulico no qual se insere o gerador acionado termicamente e onde se mostra a possibilidade de se dar mais do que uma finalidade à energia produzida.

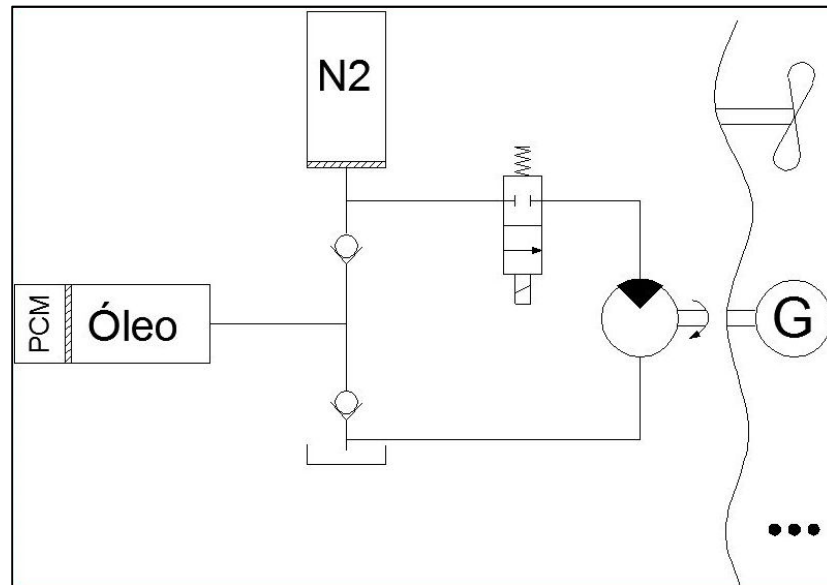


Figura 5 – Sistema hidráulico que contém o gerador acionado termicamente.

Este sistema hidráulico tem um reservatório de óleo, válvulas, um elemento que permite gerar energia hidráulica (neste caso a partir de energia térmica), um acumulador de membrana e um ou mais consumidores de energia. A produção de energia como já se referiu é feita por um PCM. Este encontra-se numa câmara especial (de volume constante) em coexistência com uma quantidade de óleo, separado desta por um êmbolo que o isola do resto do circuito. Para direccionar o óleo que sai da câmara, há uma válvula de retenção que o impede de regressar ao reservatório e outra que o encaminha para o acumulador. No caso do óleo que entra, existe uma outra válvula do mesmo tipo, mas a jusante, que faz com que este só se admita para o seu interior quando provém do tanque. Por último, à saída do acumulador existe uma válvula de duas vias que permite acionar um motor hidráulico.

Posto isto, descreve-se agora o ciclo de funcionamento da bomba volumétrica, que se inicia com o sistema no estado ilustrado na Figura 5. O primeiro processo do ciclo é a absorção de calor por parte da parafina, que se dá por esta ser posta em contacto com uma fonte quente. Isto provoca a sua mudança de fase, a qual é acompanhada por uma variação volumétrica significativa, que faz com que parte do óleo no interior da câmara do PCM seja enviada para o acumulador, comprimindo o gás.

Uma vez concluído o processo de absorção de calor, a energia armazenada no acumulador hidráulico pode ou não ser consumida. Existe portanto a possibilidade de se realizar mais do que um ciclo sem se descomprimir o seu gás, e acumular assim mais energia. Para se fazer uso desta, atua-se a válvula de duas vias que, deste modo, passa a estabelecer uma ligação entre o acumulador e o motor hidráulico. Com isto o gás descomprime-se e bombeia o óleo do interior do acumulador para o motor, que por sua vez produz energia mecânica.

Para o sistema regressar ao estado inicial e fechar assim o ciclo de funcionamento, o PCM tem de libertar parte do calor que absorveu (não o liberta na totalidade pois parte deste converte-se em trabalho). Isto consegue-se colocando a parafina em contacto com a fonte fria. Contrariamente ao que sucede na absorção de calor, nesta fase do ciclo a parafina transita da fase líquida para o sólida e como tal, contrai-se. Para preencher o volume deixado por esta na câmara, óleo é aspirado para o seu interior, proveniente do tanque. Este processo chega ao fim quando a temperatura do PCM iguala a do meio envolvente. Para concluir, apenas notar que no decorrer desta última fase do ciclo não há qualquer tipo de ação sobre o acumulador.

## 1.5 Estrutura da dissertação

Neste capítulo introdutório fez-se o enquadramento do tema desta dissertação descrevendo os princípios de funcionamento de um *thermal glider*, com destaque para o seu gerador hidráulico acionado termicamente, o objeto de estudo deste trabalho. Visando uma melhor compreensão do sistema em questão fez-se depois uma breve exposição sobre PCMs, o elemento responsável por captar a energia térmica e convertê-la em mecânica. Para terminar apresenta-se detalhadamente a constituição e o funcionamento do sistema estudado, algo diferente e mais versátil que os conhecidos para *thermal gliders*.

Posto isto, no Capítulo 2 define-se o PCM considerado neste estudo. As suas propriedades *PVT* (Pressão – Volume – Temperatura) não foram encontradas e portanto, no início do capítulo analisam-se várias parafinas com pontos de fusão diferentes. Com base nessa análise são depois descritos os procedimentos feitos para estimar a superfície *PVT* do PCM pretendido. No final apresentam-se as propriedades termodinâmicas do PCM relevantes para este estudo.

No Capítulo 3 descreve-se o ciclo termodinâmico do PCM e todos os fenómenos que ocorrem no sistema no seu decorrer. Para determinar os estados do ciclo, o trabalho realizado e o calor trocado desenvolveram-se dois programas, cujos algoritmos de cálculo são abordados também neste capítulo. No seu final apresentam-se os resultados de simulações feitas com os programas criados e comentam-se os seus resultados.

No final da dissertação, no Capítulo 4, faz-se um resumo de todas as conclusões tiradas durante o seu desenvolvimento, quer relativas à estimação da superfície *PVT* do PCM considerado, quer do ciclo termodinâmico.

## 2 Superfície *PVT* e propriedades termodinâmicas do PCM

Até aqui foi possível perceber a importância do papel do PCM no funcionamento da bomba volumétrica. Este é o responsável pela captação da energia térmica e sua transformação em energia mecânica, pelo que o conhecimento das suas propriedades termodinâmicas é imprescindível à caracterização do ciclo termodinâmico. O facto de se pretender tirar proveito da sua variação volumétrica, que ocorre com a mudança de fase, faz com que a superfície *PVT* do material seja de máxima importância. Assim sendo, é necessário definir uma parafina que será utilizada ao longo deste trabalho, cujas características sejam conhecidas.

Conforme se pode observar na Tabela 1, o calor latente de fusão, a condutividade térmica e a densidade de parafinas com composições diferentes, é da mesma ordem de grandeza. O principal fator tido em conta para seleccionar o PCM a utilizar na bomba do *thermal glider* foi a temperatura de fusão. Como já referido, esta deve-se adequar à gama de temperaturas de funcionamento, pelo que, foi necessário defini-las em primeira instância.

Tabela 1 - Algumas propriedades termofísicas de parafinas <sup>[6]</sup>.

<i>Parafina</i>	<i>Temperatura de Fusão [°C]</i>	<i>Entalpia de Fusão [kJ/kg]</i>	<i>Condutividade Térmica [W/m.K]</i>	<i>Densidade [kg/m<sup>3</sup>]</i>
n-Undecane C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	-25.5	-	-	-
n-Tetradecane C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	6	230	0.21 (sólido)	760 (líquido, 20 °C)
n-Pentadecane C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	10	207	-	770 (líquido, 20 °C)
n-Hexadecane C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	18	210, 238	0.21 (sólido)	760 (líquido, 20 °C)
n-Heptadecane C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	19	240	-	776 (líquido, 20 °C)
n-Tetracosane C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	50	-	-	-
n-Hexatriacotane C <sub>36</sub> H <sub>74</sub>	75	-	-	-
n-Tetratetracotane C <sub>44</sub> H <sub>90</sub>	86	-	-	-

Uma bomba de acionamento térmico deve ser projetada para uma gama de temperaturas que garanta a mudança de fase do seu PCM. Deste modo, definiu-se que o PCM a utilizar funcionaria em torno da termoclina do equador, cuja variação da temperatura da água com a profundidade é dada pela função definida pelas inequações em (2) <sup>[1]</sup>.

$$\left\{ \begin{array}{ll} T = 26^{\circ}C & z \leq 20m \\ T = 26 - 0.115(z - 20)^{\circ}C & 20m \leq z \leq 150m \\ T = 11 - 0.008(z - 150)^{\circ}C & 150m \leq z \leq 1000m \\ T = 4.2^{\circ}C & z \geq 1000m \end{array} \right. \Rightarrow \quad (2)$$

Posto isto, das parafinas apresentadas na Tabela 1, para a gama de temperaturas da termoclina do equador, surgem quatro soluções possíveis: o n-Tetradecane, n-Pentadecane, n-Hexadecane e o n-Heptadecane. Segundo Yang, H. e J. Ma <sup>[7]</sup>, com este intervalo de temperaturas o n-Hexadecane não é capaz de terminar o processo de fusão durante a fase de ascensão do *thermal glider*, o que é prejudicial para o seu desempenho pois obriga-o a permanecer à tona da água. Assim sendo, eliminou-se a possibilidade de considerar este como o PCM da bomba, tal como o n-Heptadecane que tem um ponto de fusão ainda mais elevado. Por outro lado, a utilização do n-Tetradecane, apesar de satisfazer os requisitos definidos, implicaria uma solidificação muito lenta pois só ocorreria perto do final do processo de arrefecimento. Deste modo, o n-Pentadecane é PCM com o ponto de fusão mais adequado para o intervalo de temperaturas definido.

Uma vez conhecida a parafina mais adequada para a bomba volumétrica pesquisaram-se as suas propriedades. Os valores encontrados para o seu calor latente de fusão e  $c_p$  (calor específico a pressão constante), condutibilidade térmica e densidade, tanto na fase líquida como sólida, são apresentados na última secção deste capítulo. Quanto às suas propriedades *PVT*, não se encontrou qualquer informação. No entanto, em "*Standard Pressure Volume Temperature Data for Polymers*" <sup>[8]</sup> encontraram-se os dados pretendidos, mas para outras parafinas, os quais podem ser consultados no Anexo A. A análise destes dados permitiu concluir que as superfícies *PVT* de parafinas com diferentes pontos de fusão são bastante semelhantes, a menos de fatores de escala e translações no espaço. Por esta razão, foi possível estimar a superfície do PCM a considerar neste trabalho, através de interpolações e extrapolações dos dados existentes para parafinas com pontos de fusão próximos.

De seguida, abordar-se-á a análise da informação encontrada para as diferentes parafinas e a metodologia tomada para estimar a superfície do PCM.



## 2.1 Análise às superfícies *PVT* dos PCMs conhecidos

As propriedades das parafinas analisadas, com vista à estimação da superfície *PVT* do PCM deste estudo, referem-se ao n-Undecane, n-Tetradecane, n-Hexadecane, n-Tetracosane, n-Hexatriacotane e n-Tetratetracotane. Uma primeira observação dos dados permitiu concluir que, de acordo com as medições feitas para os obter, este tipo de materiais não tem um ponto de fusão bem definido, isto é, a mudança entre a fase sólida e líquida dá-se ao longo de um intervalo de temperaturas que, num contexto semelhante, Lamberg P. et al em [9] concluíram que se aproxima de 2 °C. Na Tabela 2 apresentam-se os valores de temperatura a que a fusão se inicia ( $T_{F,S}$ ), quando está a meio ( $T_{F,M}$ ) e quando termina ( $T_{F,L}$ ), das parafinas de que se conhecem os dados *PVT* e do PCM deste estudo.

Tabela 2 – Temperaturas notáveis dos intervalos de fusão das parafinas de que se conhecem os dados *PVT* e do PCM deste estudo.

	$T_{F,S} [^{\circ}C]$	$T_{F,M} [^{\circ}C]$	$T_{F,L} [^{\circ}C]$
<b>n-Undecane</b>	-26.5	-25.5	-24.5
<b>n-Tetradecane</b>	4	5	6
<b>PCM</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>
<b>n-Hexadecane</b>	16	17	18
<b>n-Tetracosane</b>	49	50	51
<b>n-Hexatriacotane</b>	74	75	76
<b>n-Tetratetracotane</b>	85	86	87

Posto isto, descrevem-se agora os procedimentos realizados em MATLAB para analisar os dados *PVT* dos diferentes PCMs. O primeiro passo foi gerar as superfícies *PVT* das várias parafinas a partir dos respetivos dados. Pretendeu-se com isto fazer uma primeira análise visual dos dados e observar, por exemplo, se o volume destas variava de maneira semelhante perante condições de pressão e temperatura diferentes. Os resultados obtidos estão representados da Figura 6 à Figura 11.

A primeira conclusão que se tira ao observar as superfícies geradas é que não se tem informação disponível, nas tabelas do Anexo A, para as três fases das várias parafinas. No caso do n-Undecane, Figura 6, os dados apenas se referem à fase líquida. Por outro lado, as superfícies do n-Tetradecane, Figura 7, e do n-Hexadecane, Figura 8, além da fase líquida, contêm também pontos referentes à zona de mudança de fase. Por último, as superfícies do n-Tetracosane, Figura 9, n-Hexatriacotane, Figura 10, e n-Tetratetracotane, Figura 11, são as mais interessantes de analisar pois, além de informação referente à fase líquida e à zona de mudança de fase, mostram ainda o comportamento das parafinas referidas na fase sólida.

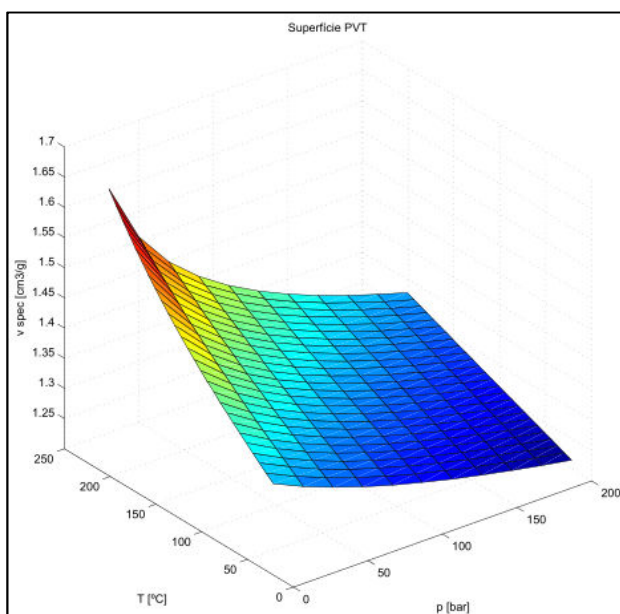


Figura 6 – Superfície *PVT* do n-Undecane.

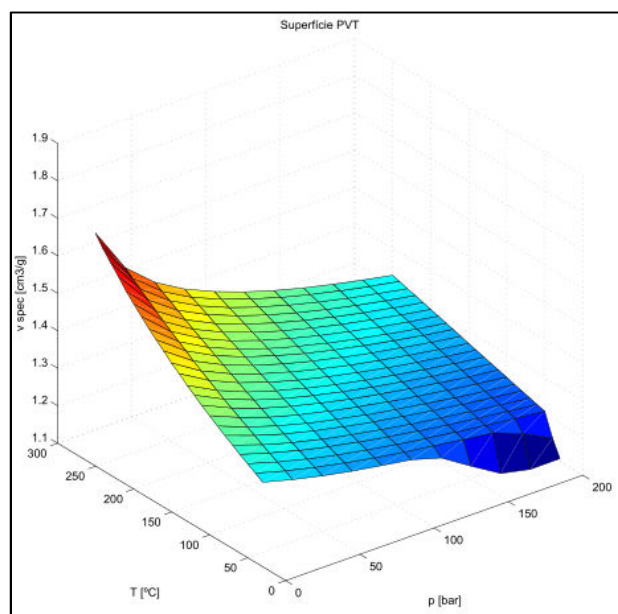


Figura 7 – Superfície *PVT* do n-Tetradecane.

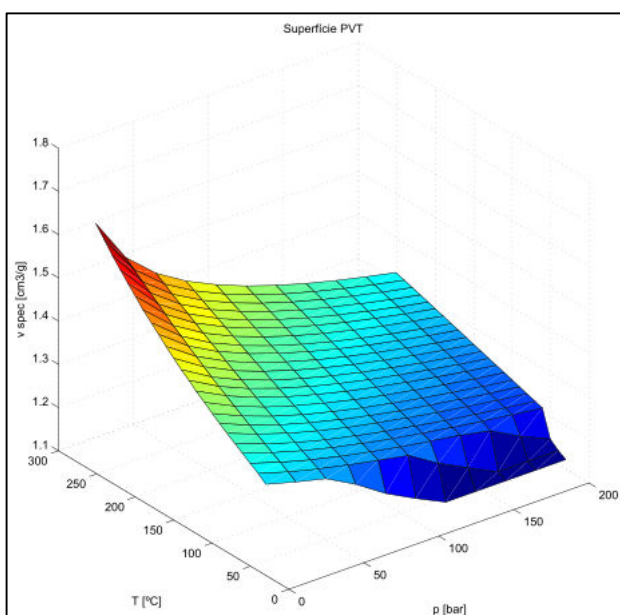


Figura 8 – Superfície *PVT* do n-Hexadecane.

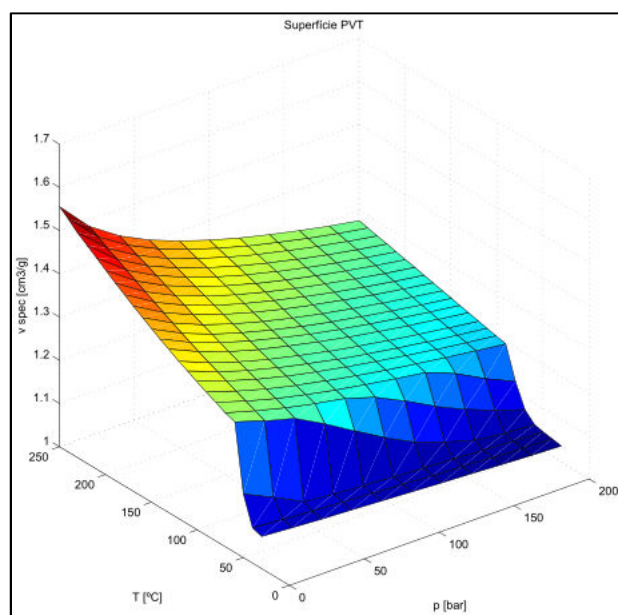
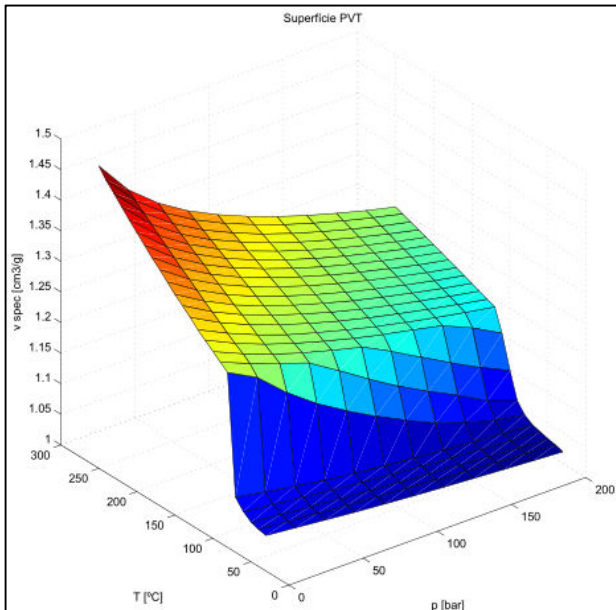
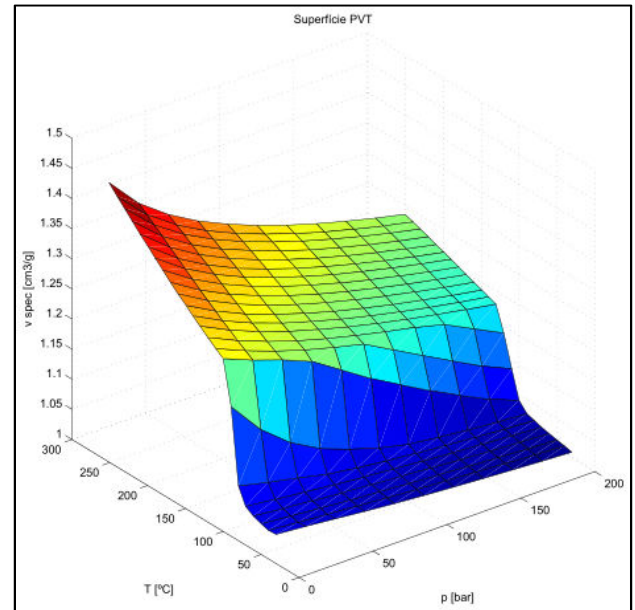


Figura 9 – Superfície *PVT* do n-Tetracosane.


 Figura 10 – Superfície *PVT* do n-Hexatriacotane.

 Figura 11 – Superfície *PVT* do n-Tetratetracotane.

A observação das superfícies das várias parafinas também permite concluir que estas são todas bastante semelhantes, a menos de fatores de escala e translações no espaço, e se aproximam a dois planos quase paralelos, referentes à fase sólida e líquida, unidos por um terceiro, representativo da mudança de fase. Os únicos pontos que escapam a esta aproximação encontram-se na fase líquida, a temperaturas bastante superiores às de fusão e a baixas pressões, condições não relevantes para o presente estudo.

Posto isto, fez-se uma análise mais detalhada das superfícies *PVT* dos vários PCMs por comparação das suas derivadas parciais  $(\partial v/\partial T)_p$ ,  $(\partial v/\partial p)_T$  e  $(\partial T/\partial p)_v$ . Procurou-se assim verificar se o comportamento das parafinas é semelhante, para a partir dos seus dados se estimar uma superfície aproximada para o PCM deste estudo.

Nas curvas *PVT* das parafinas analisadas (Figura 51, Figura 53, Figura 55, Figura 57, Figura 59 e Figura 61 do Anexo A), a variação de volume específico ( $v$ ) com a temperatura ( $T$ ), em todas as fases, aparenta aproximar-se a uma reta. Para as isobáricas ( $p$ ) de cada PCM, com os dados disponíveis, fizeram-se então regressões lineares do tipo  $v = f(T)$ , e com isso obtiveram-se os valores de  $(\partial v/\partial T)_p$  em cada fase, dados pelo declive das retas determinadas.

Para o n-Undecane, como a informação disponível apenas diz respeito à sua fase líquida, todos os valores da Tabela 22 do Anexo A foram utilizados nas regressões lineares feitas para cada isobárica. Já no caso do n-Tetradecane e do n-Hexadecane, foi necessário separar os pontos da superfície correspondentes à fase líquida dos da zona de transição, de modo a fazerem-se regressões lineares para as várias isobáricas na fase líquida (os pontos correspondentes à zona de transição eram insuficientes para analisar). Os dados em questão encontram-se na Tabela 23 e na Tabela 24 do Anexo A, assinalados a azul e a vermelho para a fase líquida e para a zona de transição, respetivamente. De igual modo se procedeu com a informação do n-Tetracosane, n-Hexatriacotane e n-Tetratetracotane, em que ainda se separaram pontos da superfície referentes à fase sólida, para se fazerem as respetivas

regressões bem como as da zona de transição. Os dados destas parafinas encontram-se assinalados a verde para a fase sólida, a azul para a líquida e a vermelho para a zona de transição, na Tabela 25, Tabela 26 e Tabela 27 do mesmo Anexo.

Assim que foram feitas as regressões lineares para as diferentes isobáricas em cada fase das parafinas, e de modo a avaliar o seu erro, calcularam-se os respetivos coeficientes de determinação. Apenas um deles não foi superior a 0.9, o que levou a admitir que os resultados constituíam uma boa aproximação. Os valores de  $(\partial v/\partial T)_p$  de cada parafina, bem como coeficientes de determinação das regressões correspondentes, são apresentados na Tabela 3 e na Tabela 4.

Tabela 3 - Valores de  $(\partial v/\partial T)_p$  das regressões feitas para cada isobárica do n-Undecane, n-Tetradecane, n-Hexadecane e n-Tetracosane, e os respetivos coeficientes de determinação.

	<i>n-Undecane</i>		<i>n-Tetradecane</i>		<i>n-Hexadecane</i>		<i>n-Tetracosane</i>					
	Fase Líquida		Fase Líquida		Fase Líquida		Fase Líquida		Fase Sólida		Transição	
	$(\partial v/\partial T)_p$	R <sup>2</sup>	$(\partial v/\partial T)_p$	R <sup>2</sup>	$(\partial v/\partial T)_p$	R <sup>2</sup>	$(\partial v/\partial T)_p$	R <sup>2</sup>	$(\partial v/\partial T)_p$	R <sup>2</sup>	$(\partial v/\partial T)_p$	R <sup>2</sup>
<b>0</b>	0,00198	0,993	0,00175	0,985	0,00162	0,989	0,00134	0,992	0,00075	1	0,01135	0,938
<b>20</b>	0,00134	0,989	0,00133	0,974	0,00126	0,997	0,00108	0,997	0,0007	1	-	-
<b>40</b>	0,00114	1	0,00112	0,998	0,00107	1	0,00093	0,1	0,00075	0,996	0,01947	1
<b>60</b>	0,00101	0,981	0,00098	0,952	0,00095	1	0,00082	1	0,00055	1	-	-
<b>80</b>	0,00092	1	0,00088	1	0,00085	1	0,00075	1	0,0005	1	0,00882	0,957
<b>100</b>	0,00084	0,972	0,00081	0,920	0,00078	1	0,00069	1	0,00048	1	-	-
<b>120</b>	0,00078	1	0,00075	1	0,00073	1	0,00064	1	0,00046	1	0,00591	0,976
<b>140</b>	0,00074	1	0,00070	1	0,00068	1	0,00060	1	0,00044	1	-	-
<b>160</b>	0,00069	1	0,00066	1	0,00065	1	0,00057	1	0,00042	1	0,005	0,966
<b>180</b>	0,00066	0,954	0,00060	1	0,00061	1	0,00053	1	0,00038	1	-	-
<b>200</b>	0,00063	1	0,00059	1	0,00058	1	0,00051	1	0,00041	0,993	0,00473	0,946

Tabela 4 - Valores de  $(\partial v/\partial T)_p$  das regressões feitas para cada isobárica do n-Hexatriacotane e do n-Tetratetracotane, e os respetivos coeficientes de determinação.

	<i>n-Hexatriacotane</i>			<i>n-Tetratetracotane</i>		
	Fase Líquida	Fase Sólida	Transição	Fase Líquida	Fase Sólida	Transição
	$(\partial v/\partial T)_p$	R <sup>2</sup>	$(\partial v/\partial T)_p$	R <sup>2</sup>	$(\partial v/\partial T)_p$	R <sup>2</sup>
<b>0</b>	0,00122	0,997	0,00054	0,916	0,01947	0,953
<b>20</b>	0,00101	1	0,00050	0,944	-	-
<b>40</b>	0,00087	1	0,00048	0,966	0,00929	0,917
<b>60</b>	0,00078	1	0,00047	0,984	-	-
<b>80</b>	0,00071	1	0,00049	0,983	0,00607	0,948
<b>100</b>	0,00066	1	0,00044	0,992	-	-
<b>120</b>	0,00611	1	0,00041	0,991	0,00443	0,976
<b>140</b>	0,00057	1	0,00039	0,995	-	-
<b>160</b>	0,00054	1	0,00037	0,997	0,00404	0,98
<b>180</b>	0,00055	0,984	0,00034	0,997	-	-
<b>200</b>	0,00057	0,922	0,00033	1	0,00393	0,979

Na Figura 12, Figura 13 e Figura 14 estão representados os valores de  $(\partial v/\partial T)_p$  das parafinas em cada uma das fases. Conforme se pode observar na primeira destas, na fase

líquida, o valor da derivada em questão evolui com a pressão de uma maneira bastante semelhante em todos os PCMs analisados, diminuindo com o aumento desta variável. Por outro lado, na fase sólida, isto apenas se verifica a partir de 120 bar. Até este valor, o modo como a derivada evolui em cada parafina é bastante diferente, o que não permite tirar uma conclusão que a relacione com a pressão. Por último, na zona de transição entre fases, verifica-se o mesmo que na fase sólida, só que a partir de 80 bar. Neste trabalho assumiu-se que o comportamento da derivada (a partir de 120 bar para a fase sólida, e de 80 bar para a zona de transição) se aplicava a todo o domínio de pressões pois as regressões feitas nesses intervalos tiveram em consideração um maior número de dados e constituem portanto uma melhor aproximação. Deste modo concluiu-se que o gradiente  $(\partial v / \partial T)_p$  varia com a pressão de modo idêntico em todas as parafinas. Além disto, o facto da variação desta derivada parcial com a pressão se aproximar a retas cujos declives pouco diferem, reforça a ideia de que cada fase se pode aproximar a um plano.

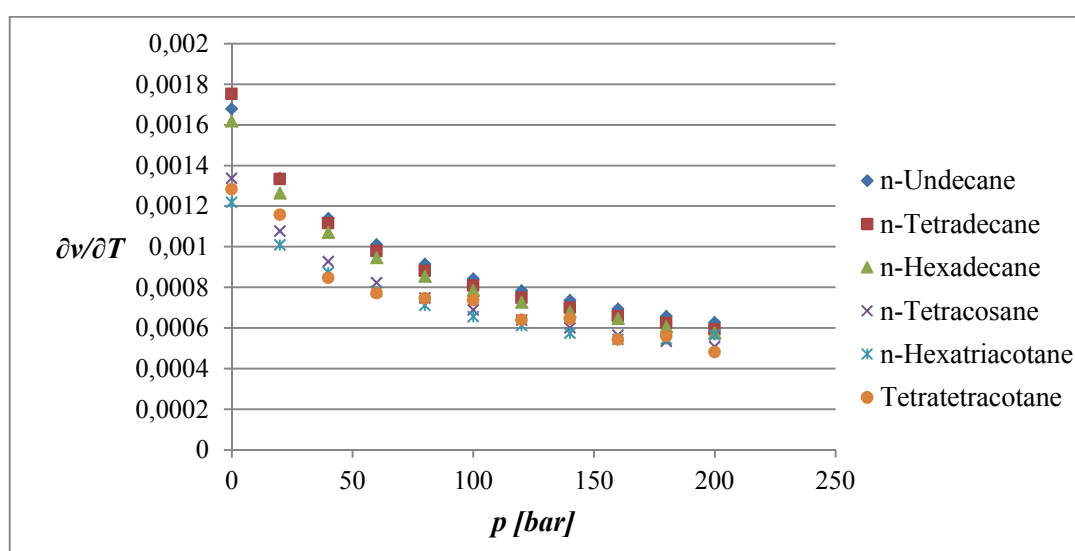


Figura 12 – Evolução de  $(\partial v / \partial T)_p$ , na fase líquida das parafinas analisadas.

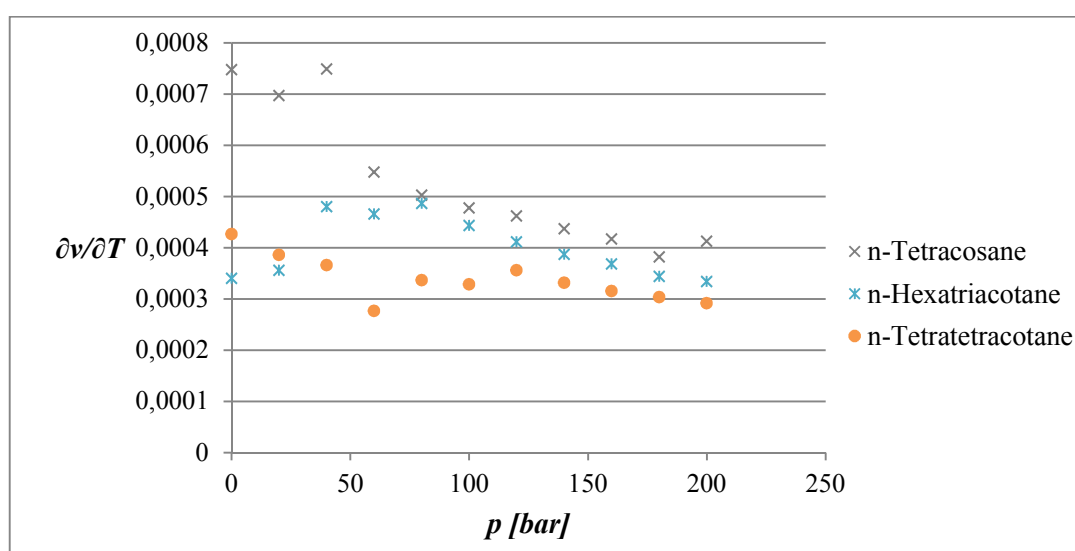
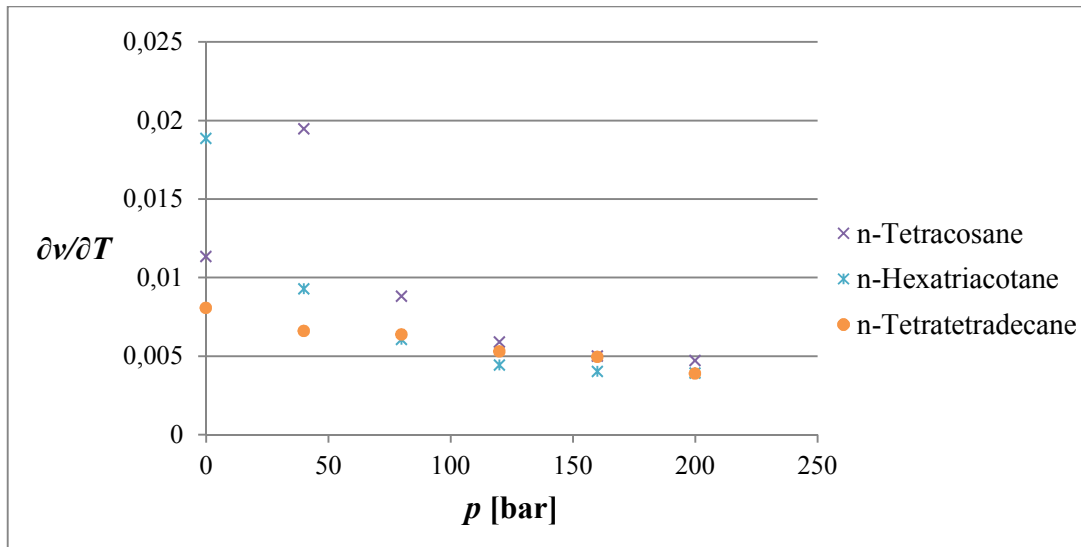


Figura 13 - Evolução de  $(\partial v / \partial T)_p$ , na fase sólida das parafinas analisadas.


 Figura 14 – Evolução de  $(\partial v/\partial T)_p$  na zona de transição das parafinas analisadas.

Por outro lado, a variação do gradiente  $(\partial v/\partial p)_T$  com a temperatura não é observável nas figuras do Anexo A analisadas anteriormente. Geraram-se então as curvas isotérmicas da superfície de cada parafina, apresentadas na Figura 52, Figura 54, Figura 56, Figura 58, Figura 60 e Figura 62 do mesmo Anexo. A observação destas curvas leva a concluir que a zona referente à fase líquida aparentemente se aproxima a um polinómio de 2º grau, enquanto as zonas da fase sólida e de transição a retas. No entanto, para verificar se as superfícies podem ser aproximadas a planos fizeram-se regressões lineares do tipo  $v = f(p)$  para cada isotérmica, e de modo a avaliar se estas constituíam uma boa aproximação calcularam-se os seus coeficientes de determinação. O valor destes, bem como os declives das retas determinadas que correspondem a  $(\partial v/\partial p)_T$ , são apresentados na Tabela 5, Tabela 6 e Tabela 7.

 Tabela 5 - Valores de  $(\partial v/\partial p)_T$  das regressões feitas para cada isotérmica do n-Undecane e do n-Tetradecane, e respetivos coeficientes de determinação.

<i>n-Undecane</i>						<i>n-Tetradecane</i>					
<i>T</i> [°C]	$(\partial v/\partial p)_T$	<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>T</i> [°C]	$(\partial v/\partial p)_T$	<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>T</i> [°C]	$(\partial v/\partial p)_T$	<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>T</i> [°C]	$(\partial v/\partial p)_T$	<i>R</i> <sup>2</sup>
21,8	-0,00067	0,978	115,7	-0,00103	0,955	30	-0,00118	0,957	160,5	-0,00113	0,944
29,8	-0,00069	0,979	122,8	-0,00106	0,952	39,8	-0,00082	0,969	170,6	-0,00118	0,94
37,2	-0,00072	0,977	129,7	-0,00109	0,95	50,1	-0,00069	0,976	179,7	-0,00123	0,937
44,2	-0,00074	0,975	136,7	-0,00113	0,947	60,5	-0,00072	0,975	189,9	-0,00129	0,931
51,6	-0,00077	0,973	144,3	-0,00117	0,943	69,8	-0,00075	0,973	200	-0,00135	0,926
58,6	-0,00079	0,972	151,5	-0,00121	0,94	80,3	-0,00078	0,971	210,2	-0,00142	0,92
65,9	-0,00082	0,97	158,3	-0,00126	0,936	89,8	-0,00082	0,968	220,5	-0,00149	0,912
72,9	-0,00084	0,969	165,4	-0,00130	0,932	100,3	-0,00086	0,966	230,8	-0,00157	0,905
80,1	-0,00087	0,966	172,5	-0,00135	0,929	110,8	-0,00090	0,963	241,2	-0,00164	0,896
86,9	-0,00090	0,964	179,8	-0,00140	0,923	120,3	-0,00094	0,96	250,3	-0,00172	0,889
94,4	-0,00093	0,962	186,6	-0,00144	0,92	129,8	-0,00098	0,957			
101,3	-0,00096	0,96	193,9	-0,00150	0,914	140,1	-0,00103	0,952			
108,6	-0,00099	0,958	201,3	-0,00155	0,845	150,3	-0,00107	0,95			

Tabela 6 - Valores de  $(\partial v/\partial p)_T$  das regressões feitas para cada isotérmica do n-Hexadecane e do n-Tetracosane, e respetivos coeficientes de determinação.

<i>n-Hexadecane</i>						<i>n-Tetracosane</i>					
<i>T [°C]</i>	$(\partial v/\partial p)_T$	$R^2$	<i>T [°C]</i>	$(\partial v/\partial p)_T$	$R^2$	<i>T [°C]</i>	$(\partial v/\partial p)_T$	$R^2$	<i>T [°C]</i>	$(\partial v/\partial p)_T$	$R^2$
30,1	-0,0016	0,98	150	-0,001	0,954	30,1	-0,0002	0,997	149,5	-0,0008	0,961
40,1	-0,0012	0,959	160	-0,0011	0,95	40	-0,0002	0,996	159,4	-0,0009	0,958
50,4	-0,0008	0,971	170,1	-0,0011	0,946	50	-0,0004	0,765	169,7	-0,0009	0,956
60,9	-0,0007	0,976	179,3	-0,0012	0,942	59,3	-0,0014	0,969	179,4	-0,0009	0,953
70,2	-0,0007	0,974	189,9	-0,0012	0,938	69,8	-0,0012	0,978	189,3	-0,001	0,95
80,8	-0,0007	0,973	200,2	-0,0013	0,932	80	-0,0009	0,964	199,4	-0,001	0,945
90,4	-0,0008	0,97	209,7	-0,0013	0,923	90,6	-0,0007	0,975	209,6	-0,0011	0,942
99,8	-0,0008	0,968	219,8	-0,0014	0,922	101,1	-0,0007	0,973	219,6	-0,0011	0,939
110,2	-0,0009	0,965	230,2	-0,0015	0,916	110,7	-0,0007	0,969	230,4	-0,0012	0,934
120,8	-0,0009	0,963	240,5	-0,0015	0,909	120,2	-0,0007	0,968	240,6	-0,0012	0,928
130,4	-0,0009	0,96	251,5	-0,0016	0,902	131,2	-0,0008	0,965	249,8	-0,0013	0,925
139,9	-0,001	0,958				140,6	-0,0008	0,963			

 Tabela 7 - Valores de  $(\partial v/\partial p)_T$  das regressões feitas para cada isotérmica do n-Hexatriacotane e do n-Tetratetracotane, e respetivos coeficientes de determinação.

<i>n-Hexatriacotane</i>						<i>n-Tetratetracotane</i>					
<i>T [°C]</i>	$(\partial v/\partial p)_T$	$R^2$	<i>T [°C]</i>	$(\partial v/\partial p)_T$	$R^2$	<i>T [°C]</i>	$(\partial v/\partial p)_T$	$R^2$	<i>T [°C]</i>	$(\partial v/\partial p)_T$	$R^2$
30	-0,00019	0,991	150,2	-0,00076	0,968	30,4	-0,00017	0,994	149,5	-0,00072	0,969
40,3	-0,00019	0,995	160,1	-0,00079	0,965	40,4	-0,00016	0,996	159,8	-0,00075	0,967
49,6	-0,00020	0,995	170,3	-0,00082	0,963	49,8	-0,00018	1	170	-0,00078	0,965
59,9	-0,00023	0,989	180,5	-0,00086	0,96	60,4	-0,00019	0,994	179,9	-0,00081	0,966
70,1	-0,00028	0,975	190,2	-0,00089	0,958	70,6	-0,00022	0,989	190,2	-0,00085	0,96
80,5	-0,00126	0,969	200,2	-0,00093	0,955	80	-0,00032	0,949	199,9	-0,00088	0,959
90,2	-0,00126	0,995	210,2	-0,00096	0,952	89,6	-0,00083	0,839	210	-0,00091	0,956
99,6	-0,00102	0,986	220,1	-0,00100	0,949	100,2	-0,00129	0,995	220,2	-0,00095	0,953
110,2	-0,00074	0,986	230,4	-0,00104	0,945	109,9	-0,00103	0,985	230,7	-0,00099	0,95
119,8	-0,00067	0,974	241	-0,00108	0,942	120,4	-0,00076	0,987	240,2	-0,00102	0,947
129,7	-0,00070	0,972	250,2	-0,00112	0,939	130,8	-0,00067	0,973	251	-0,00106	0,943
140	-0,00073	0,97				140,3	-0,00070	0,971			

Na grande maioria dos casos o coeficiente de determinação foi superior a 0.9, o que levou a admitir que as regressões lineares constituíam uma boa aproximação e portanto, cada isotérmica pode ser aproximada a uma reta. Nesta situação não foi preciso fazer uma seleção prévia dos dados a utilizar em cada regressão pois, na sua grande maioria, as linhas isotérmicas das superfícies *PVT* de cada parafina cruzam-se apenas com uma das suas fases (ver na Tabela 22 à Tabela 27 do Anexo A).

Na Figura 15 estão representados os valores de  $(\partial v/\partial p)_T$  das isotérmicas que cruzam apenas a fase líquida das parafinas analisadas. Como se pode verificar, em todas elas o valor da derivada diminui com o aumento da temperatura. Quanto às isotérmicas que cruzam apenas a zona de transição do n-Tetradecane e do n-Hexadecane, observa-se nos respetivos pontos da Figura 16 que a derivada cresce abruptamente com a temperatura. Na mesma

figura, os pontos do n-Tetracosane, n-Hexatriacotane e n-Tetratetracotane que têm este comportamento correspondem também às suas zonas de transição. Os restantes pontos da Figura 16 destas três parafinas são os das isotérmicas que cruzam apenas as suas fases sólidas e como se pode observar, evoluem com a temperatura também de modo semelhante. Com isto verificou-se que o gradiente  $(\partial v/\partial p)_T$  varia de forma idêntica em todas as parafinas. Mais uma vez, o facto de esta derivada ter sido aproximada por retas, em que os seus declives são muito próximos, sugere que a aproximação da superfície de cada fase a um plano, não se distancia muito da realidade.

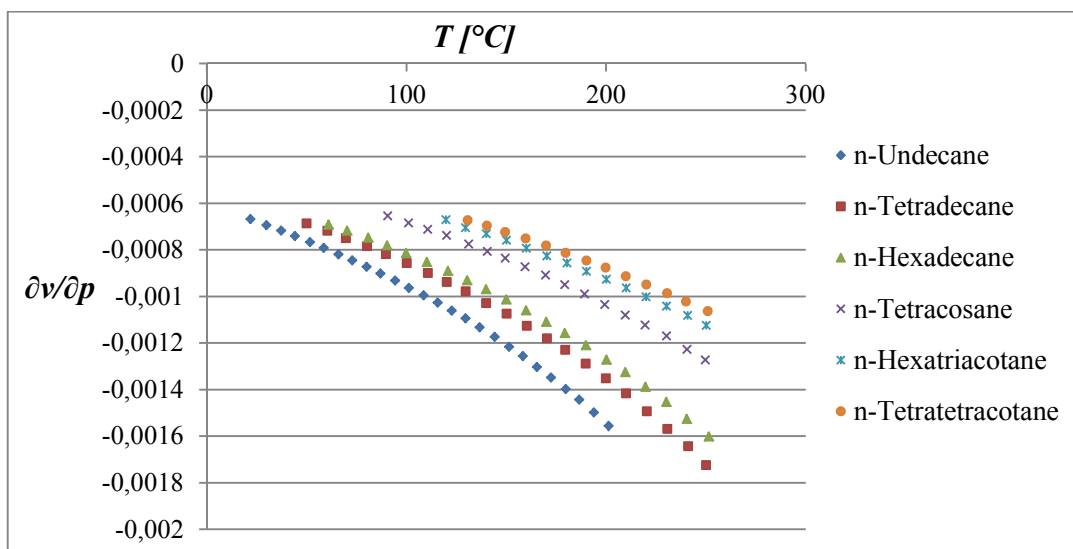


Figura 15 - Evolução de  $(\partial v/\partial p)_T$  na fase líquida das parafinas analisadas.

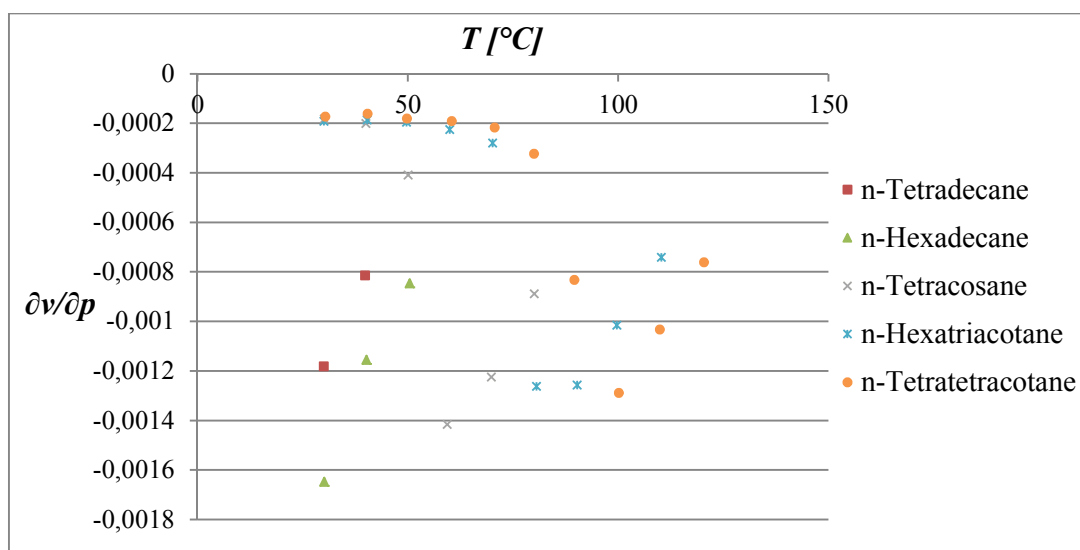


Figura 16 - Evolução de  $(\partial v/\partial p)_T$  na fase sólida e na zona de transição das parafinas analisadas.

Para concluir a análise das superfícies  $PVT$  das várias parafinas avaliou-se a derivada parcial  $(\partial T/\partial p)_v$ . Porém, como as tabelas do Anexo A não relacionam a temperatura com a pressão a volume constante, foi necessário numa primeira fase criar os dados a analisar. Substituíram-se então valores de volume específico nas expressões das regressões lineares das



isobáricas de cada parafina, para se obterem valores de temperatura em função das outras duas propriedades. Aqui teve-se em atenção se o volume considerado correspondia à fase sólida, líquida ou à zona de transição, para se utilizarem as respetivas expressões. Com os dados criados fizeram-se regressões lineares do tipo  $T = f(p)$  para as várias isocóricas definidas. Os resultados de  $(\partial T/\partial p)_v$  obtidos, correspondentes ao declive das retas das regressões, bem como os coeficientes de determinação calculados para avaliar o erro destas, são apresentados na Tabela 8 e na Tabela 9.

Tabela 8 - Valores de  $(\partial T/\partial p)_v$  das regressões feitas para cada isocórica do n-Undecane, n-Tetradecane e do n-Hexadecane, e respetivos coeficientes de determinação.

<i>n-Undecane</i>			<i>n-Tetradecane</i>			<i>n-Hexadecane</i>		
$v [cm^3/g]$	$(\partial T/\partial p)_v$	$R^2$	$v [cm^3/g]$	$(\partial T/\partial p)_v$	$R^2$	$v [cm^3/g]$	$(\partial T/\partial p)_v$	$R^2$
1,25	0,5854	0,964	1,3	0,9065	0,988	1,25	0,6832	0,973
1,3	0,8287	0,989	1,35	1,1766	0,997	1,3	0,9536	0,992
1,35	1,0720	0,997	1,4	1,4466	1	1,35	1,2239	0,998
1,4	1,3153	1	1,45	1,7167	1	1,4	1,4943	1
1,45	1,5586	1	1,5	1,9867	1	1,45	1,7646	1
1,5	1,8019	1	1,55	2,2568	1	1,5	2,0350	1
1,55	2,0452	1	1,6	2,5268	1	1,55	2,3053	1
1,6	2,2885	1	1,65	2,7969	0,998	1,6	2,5757	1
1,65	2,5318	1				1,65	2,8461	0,998

Tabela 9 - Valores de  $(\partial T/\partial p)_v$  das regressões feitas para cada isocórica do n-Tetracosane, n-Hexatriacotane e do n-Tetratetracotane, e respetivos coeficientes de determinação.

<i>n-Tetracosane</i>			<i>n-Hexatriacotane</i>			<i>n-Tetratetracotane</i>		
$v [cm^3/g]$	$(\partial T/\partial p)_v$	$R^2$	$v [cm^3/g]$	$(\partial T/\partial p)_v$	$R^2$	$v [cm^3/g]$	$(\partial T/\partial p)_v$	$R^2$
1,2	0,5577	0,958	1,15	0,19064	0,841	1,15	0,20438	0,79
1,25	0,8552	0,989	1,2	0,2438	0,968	1,2	0,68913	0,954
1,3	1,1527	0,997	1,25	0,9587	0,995	1,25	0,98254	0,988
1,35	1,4501	1	1,3	1,2160	0,998	1,3	1,2759	0,994
1,4	1,7476	1	1,35	1,4733	0,995	1,35	1,5693	0,994
1,45	2,0451	1	1,4	1,7306	0,99	1,4	1,8628	0,991
1,5	2,3425	1	1,45	1,9879	0,985	1,45	2,1562	0,989
1,55	2,6400	1						

Os coeficientes de determinação calculados para estas regressões foram na sua maioria superiores a 0.95. Exceção a esta regra foram os casos das isocóricas do n-Hexatriacotane, que para  $v = 1.15 \text{ cm}^3/\text{g}$  foi de 0.841, e do n-Tetratetracotane, que para  $v = 1.15 \text{ cm}^3/\text{g}$  foi de 0.79. Foi assim concluído que as regressões obtidas constituem uma boa aproximação à variação de temperatura com a pressão, a volume constante.

Observando a representação dos resultados obtidos para  $(\partial T/\partial p)_v$  na Figura 17, conclui-se que esta derivada parcial das superfícies *PVT* evolui com o volume de modo idêntico em todas as parafinas. O facto de as regressões lineares das isocóricas constituírem uma boa aproximação indica novamente que as superfícies se podem aproximar a planos.

Assim, verificou-se analiticamente que as parafinas se comportam de maneira muito semelhante perante diferentes condições de pressão, temperatura e volume. Isto permite utilizar os dados referentes aos PCMs analisados para se estimar a superfície  $PVT$  do PCM deste estudo, tal como se explica na próxima secção deste capítulo.

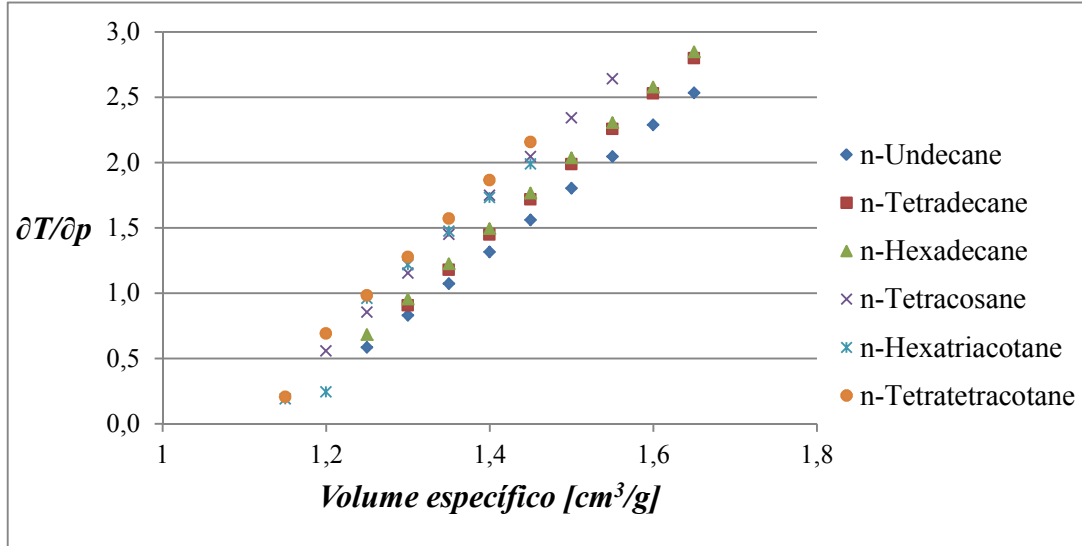


Figura 17 - Evolução de  $(\partial T/\partial p)_v$  das parafinas analisadas.

## 2.2 Estimação da superfície aproximada do PCM

Uma vez constatado que as superfícies  $PVT$  das parafinas analisadas se aproximam a três planos, para definir a superfície do PCM deste estudo determinaram-se equações para os planos correspondentes a cada fase e, posteriormente, as suas interseções. Foi então necessário conhecer-se um ponto de referência e determinar o vetor normal a cada um destes: para os planos da fase sólida e líquida, definidos como  $v = V_S(p, T)$  e  $v = V_L(p, T)$ , o vetor normal determinou-se com base na expressão (3); para o plano da zona de transição, definido como  $v = V_T(p, T)$ , este determinou-se com base na expressão (4). Seguidamente aborda-se a definição dos pontos de referência e determinação dos vetores normais.

$$\nabla V_L = \nabla V_S = \left[ \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p, \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \right] \quad (3)$$

$$\nabla V_T = \left[ \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p, \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_v \right] \quad (4)$$

### 2.2.1 Determinação dos pontos de referência para cada fase

Uma vez que não era conhecida nenhuma combinação de pressão, temperatura e volume do n-Pentadecane, as propriedades *PVT* dos pontos de referência para determinar as equações dos planos correspondentes a cada fase do PCM, tiveram de ser estimadas. Para a fase líquida estas determinaram-se a partir dos dados das tabelas do n-Tetradecane e n-Hexadecane do Anexo A (escolheu-se um ponto das tabelas com a mesma temperatura e pressão). Já para a fase sólida e mudança de fase, por não existir informação referente a essas fases nas tabelas das parafinas mencionadas, a determinação dos pontos de referência fez-se com base no conteúdo da Figura 18. Nesta, as linhas do n-Tetradecane e do n-Hexadecane são, respetivamente, a  $C_{14}H_{30}$  e a  $C_{16}H_{34}$ . Por outro lado, as linhas verde e laranja assinalam as densidades destas parafinas a 275 K (1.85 °C) e a meio da mudança de fase, respetivamente.

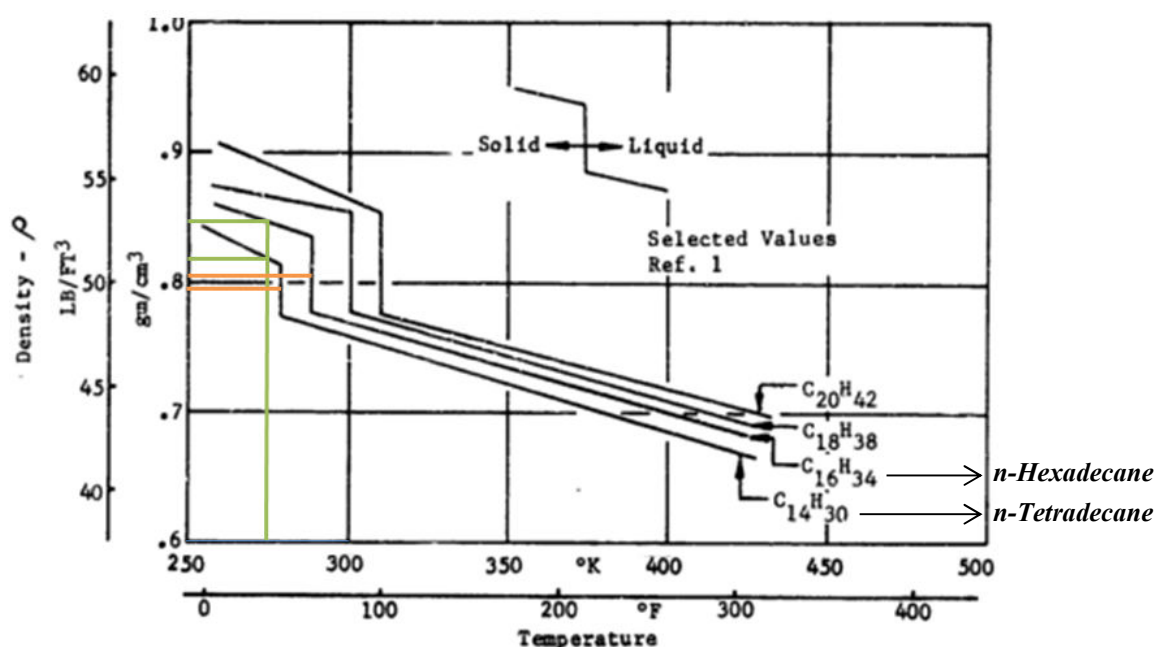


Figura 18 – Densidade vs Temperatura de algumas parafinas, à pressão ambiente <sup>[10]</sup>.

Posto isto, com as densidades do n-Tetradecane e do n-Hexadecane e as temperaturas dos respetivos intervalos de fusão, interpolaram-se os valores da densidade do PCM na sua fase líquida, sólida e de transição. Dos intervalos de temperatura definidos para a mudança de fase, utilizaram-se para as interpolações da fase sólida os valores de  $T_{F,S}$ , para a fase líquida os de  $T_{F,L}$  e para a zona de transição os de  $T_{F,M}$ . Na Tabela 10 são então apresentados os resultados das interpolações, correspondentes às coordenadas dos pontos de referência do PCM.

Conhecidos os pontos de referência, procedeu-se então à determinação dos vetores normais a cada plano. Tal como na comparação das parafinas, todos os procedimentos descritos a seguir fizeram-se em MATLAB.

Tabela 10 - Interpolações para determinação dos pontos de referência de cada fase.

	<i>Fase Sólida</i>			<i>Zona de Transição</i>			<i>Fase Líquida</i>	
	0 [bar], 1.85 [°C]			0 [bar], a meio da transição			0 [bar], 30 [°C]	
	<i>T</i> [°C]	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\nu$ [cm <sup>3</sup> /g]	<i>T</i> [°C]	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\nu$ [cm <sup>3</sup> /g]	<i>T</i> [°C]	$\nu$ [cm <sup>3</sup> /g]
<i>n-Tetradecane</i>	4	0.8173	1.2235	5	0.796	1.2563	6	1.3257
<i>PCM</i>	9	<b>0.8293</b>	<b>1.2058</b>	10	<b>0.7993</b>	<b>1.2511</b>	11	<b>1.3195</b>
<i>n-Hexadecane</i>	16	0.8462	1.1818	17	0.804	1.2438	18	1.3108

## 2.2.2 Determinação do plano da fase sólida

O vetor normal ao plano da fase sólida foi definido a partir da equação (3). Utilizaram-se os dados do n-Tetracosane, n-Hexatriacotane e n-Tetratetracotane por serem os únicos PCMs com informação referente à fase sólida. Para cada linha de pressão destas três parafinas, criaram-se regressões lineares do tipo  $(\partial v / \partial T)_p = f(T_{ref})$ . Na Tabela 11 expõe-se o modo como os dados foram estruturados para facilitar a compreensão deste procedimento.

Tabela 11 – Organização dos dados para calcular o valor aproximado de  $(\partial v / \partial T)_p$  na fase sólida do PCM a diferentes pressões.

PCM <i>T<sub>ref</sub></i> = 9 [°C]	n-Tetracosane <i>T<sub>ref</sub></i> = 49 [°C]	n-Hexatriacotane <i>T<sub>ref</sub></i> = 74 [°C]	n-Tetratetracotane <i>T<sub>ref</sub></i> = 85 [°C]
$\left. \frac{\partial v}{\partial T} \right _{p=0 \text{ [bar]}}$ a determinar	$\left. \frac{\partial v}{\partial T} \right _{p=0 \text{ [bar]}}$	$\left. \frac{\partial v}{\partial T} \right _{p=0 \text{ [bar]}}$	$\left. \frac{\partial v}{\partial T} \right _{p=0 \text{ [bar]}}$
$\left. \frac{\partial v}{\partial T} \right _{p=20 \text{ [bar]}}$ a determinar	$\left. \frac{\partial v}{\partial T} \right _{p=20 \text{ [bar]}}$	$\left. \frac{\partial v}{\partial T} \right _{p=20 \text{ [bar]}}$	$\left. \frac{\partial v}{\partial T} \right _{p=20 \text{ [bar]}}$
$\left. \frac{\partial v}{\partial T} \right _{p=40 \text{ [bar]}}$ a determinar	$\left. \frac{\partial v}{\partial T} \right _{p=40 \text{ [bar]}}$	$\left. \frac{\partial v}{\partial T} \right _{p=40 \text{ [bar]}}$	$\left. \frac{\partial v}{\partial T} \right _{p=40 \text{ [bar]}}$
...	...	...	...

Antes de se utilizarem as regressões lineares que estimam os valores de  $(\partial v / \partial T)_p$ , calcularam-se os respetivos coeficientes de determinação. Estes foram superiores a 0.9 para quase todas as isobáricas, exceto nas de 60, 80 e 100 bar, em que foram 0.81, 0.63 e 0.75, respetivamente. Na Figura 19 estão representadas estas três aproximações e como se pode observar, os valores da derivada para 80 bar já se encontram algo distantes da respetiva reta. Assim sendo estabeleceu-se como requisito para aceitar uma regressão, que o seu coeficiente de determinação fosse no mínimo igual ao da regressão de 100 bar, 0.75. Com isto, a regressão feita para 80 bar foi rejeitada e com as restantes, para o valor de  $T_{F,S}$  do PCM (9

°C), calcularam-se os valores de  $(\partial v/\partial T)_p$  na fase sólida. Estes, bem como os coeficientes de determinação de cada regressão, são apresentados na Tabela 12.

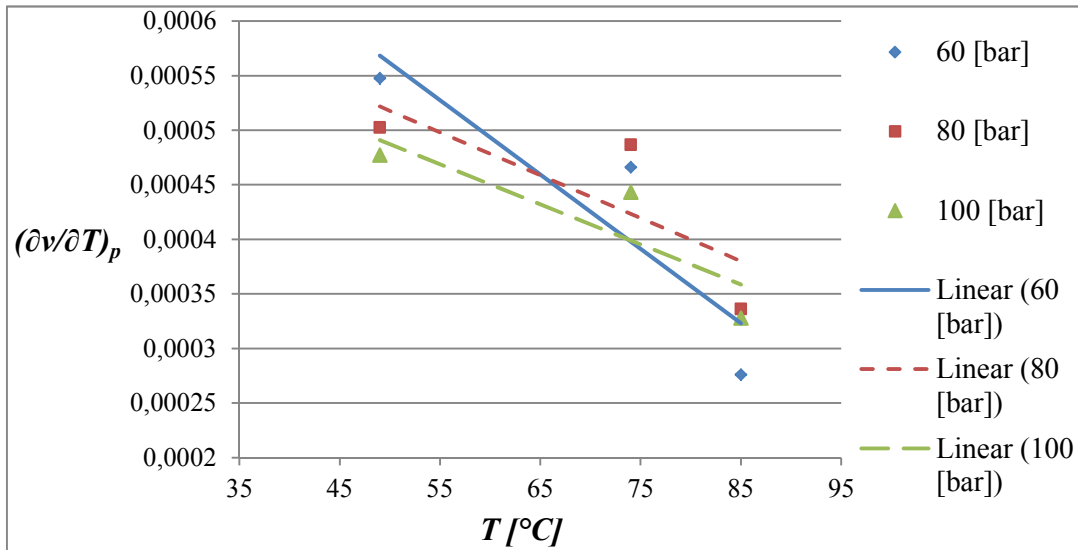


Figura 19 - Representação das regressões lineares para as isobáricas a 60, 80 e 100 bar na fase sólida.

Tabela 12 – Valores de  $(\partial v/\partial T)_p$  na fase sólida do PCM e coeficientes de determinação das regressões lineares feitas para cada isobárica.

$p$ [bar]	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
$(\partial v/\partial T)_p$ $T_{ref} = 9^\circ\text{C}$	0.0011	0.001	0.0012	0.0007	-	0.0006	0.0006	0.0006	0.0005	0.0005	0.0005
$R^2$	1	0,99	1	0,81	0,63	0,75	0,94	0,94	0,94	0,94	1,00

Os resultados obtidos exprimem o modo como varia o volume específico com a temperatura nas diferentes isobáricas da fase sólida do PCM. Para se poder aproximar a superfície nesta fase a um único plano, esta variação tem de ser igual em todo o domínio de pressões. Uma vez que os valores estimados são próximos, determinou-se a sua média e obteve-se assim um único valor para  $(\partial v/\partial T)_p$  na fase sólida, tal como apresentado na equação (5).

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \sum_{i=0}^3 \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p=20 \times i} \times \frac{1}{4} + \sum_{i=5}^{10} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p=20 \times i} \times \frac{1}{6} = 8.3034 \times 10^{(-4)} \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} \right] \quad (5)$$

Para determinar um único valor de  $(\partial v/\partial p)_T$  para o plano da fase sólida, a metodologia utilizada foi bastante semelhante à descrita anteriormente e com os dados das mesmas parafinas. Porém, como os valores de temperaturas disponíveis em [8] não são os mesmos para as diversas parafinas, este processo não foi direto. Fez-se então, para cada PCM, uma regressão linear com os valores de temperatura correspondentes à fase sólida (ver no Anexo

A), e os respetivos valores de  $(\partial v/\partial p)_T$ . Pretendeu-se com isto criar uma expressão para cada parafina, que permitisse estimar valores de  $(\partial v/\partial p)_T$  para qualquer valor de temperatura na sua fase sólida. Isso foi conseguido pois os coeficientes de determinação de cada uma destas regressões foram muito próximos de 1, como se pode verificar na Tabela 13.

Tabela 13 – Coeficientes de determinação das regressões feitas para se estimarem valores de  $(\partial v/\partial p)_T$  na fase sólida do n-Tetracosane, n-Hexatriacotane e do n-Tetratetracotane.

	$R^2$
n-Tetracosane	1
n-Hexatriacotane	0.9992
n-Tetratetracotane	0.9545

Inicialmente pensou-se que chegada esta fase se tinham de calcular, com as regressões lineares de cada parafina, valores de  $(\partial v/\partial p)_T$  para temperaturas iguais. Acontece que, após alguma reflexão, concluiu-se que ao abordar o problema desta maneira os resultados obtidos não estariam corretos. Para facilitar a compreensão deste problema, tome-se como exemplo a situação em que se fixava a temperatura a 45 °C. A esta temperatura o PCM deste estudo estaria na fase líquida, o n-Tetracosane numa fase sólida muito próxima da transição, e o n-Hexatriacotane e o n-Tetratetracotane poderiam até já ter transitado entre fases sólidas. Ou seja, nesta situação estar-se-ia a prever o valor de  $(\partial v/\partial p)_T$  para um ponto do PCM que se encontra na fase líquida, a partir de pontos na fase sólida de outras parafinas. Assim sendo, para uma avaliação correta, teve de se considerar temperaturas igualmente distanciadas da temperatura de fusão e não temperaturas iguais.

Uma vez calculados os valores de  $(\partial v/\partial p)_T$  para temperaturas igualmente distanciadas da temperatura de fusão de cada parafina, organizaram-se os resultados obtidos como se apresentam na Tabela 14. Com estes dados e os valores de  $T_{F,S}$  de cada uma das parafinas aqui consideradas, fizeram-se então regressões lineares para determinar o valor da derivada em questão no PCM, a diferentes temperaturas. Para ver se estas regressões constituíam uma boa aproximação calcularam-se os seus coeficientes de determinação e, tal como anteriormente, apenas se aceitaram as que o tiveram superior a 0.75. Com as regressões aceites e a temperatura  $T_{F,S}$  do PCM (9°C) estimaram-se então os valores de  $(\partial v/\partial p)_T$  na sua fase sólida. Estes, bem como os coeficientes de determinação de cada regressão, são apresentados na Tabela 15.

Tabela 14 – Organização dos dados para calcular o valor aproximado de  $(\partial v/\partial p)_T$  na fase sólida do PCM a diferentes temperaturas.

PCM $T_{ref} = 9 [^{\circ}\text{C}]$	n-Tetracosane $T_{ref} = 49 [^{\circ}\text{C}]$	n-Hexatriacotane $T_{ref} = 74 [^{\circ}\text{C}]$	n-Tetratetracotane $T_{ref} = 85 [^{\circ}\text{C}]$
$\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right _{T=T_{fusão}-25 [^{\circ}\text{C}]}$ a determinar	$\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right _{T=T_{F,S}-25 [^{\circ}\text{C}]}$	$\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right _{T=T_{F,S}-25 [^{\circ}\text{C}]}$	$\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right _{T=T_{F,S}-25 [^{\circ}\text{C}]}$
$\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right _{T=T_{fusão}-20 [^{\circ}\text{C}]}$ a determinar	$\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right _{T=T_{F,S}-20 [^{\circ}\text{C}]}$	$\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right _{T=T_{fusão}-20 [^{\circ}\text{C}]}$	$\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right _{T=T_{F,S}-20 [^{\circ}\text{C}]}$
...	...	...	...
$\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right _{T=T_{fusão} [^{\circ}\text{C}]}$ a determinar	$\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right _{T=T_{F,S} [^{\circ}\text{C}]}$	$\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right _{T=T_{F,S} [^{\circ}\text{C}]}$	$\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right _{T=T_{F,S} [^{\circ}\text{C}]}$

 Tabela 15 - Valores de  $(\partial v/\partial p)_T$  na fase sólida do PCM e coeficientes de determinação das regressões lineares feitas para cada isotérmica.

$T [^{\circ}\text{C}]$	$T_{F,S} - 25$	$T_{F,S} - 20$	$T_{F,S} - 15$	$T_{F,S} - 10$	$T_{F,S} - 5$	$T_{F,S}$
$(\partial v/\partial p)_T$ $T_{ref} = 9 [^{\circ}\text{C}]$	-0,0003	-	-0,0001	-0,0001	-	-0,0005
$R^2$	0,94	0,74	0,85	0,79	0,27	0,99

Os resultados obtidos pelo procedimento anterior exprimem o modo como o volume específico varia com a pressão nas diferentes isotérmicas da fase sólida do PCM. Tal como se fez para  $(\partial v/\partial t)_p$ , determinou-se a média dos resultados estimados para se ter um único valor de  $(\partial v/\partial p)_T$  para a fase sólida (equação (6)), e assim se poder fazer uma aproximação desta a um plano.

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \left(\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_{T=T_{F,S}-25} + \left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_{T=T_{F,S}-15} + \left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_{T=T_{F,S}-10} + \left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_{T=T_{F,S}}\right) \times \frac{1}{4} = -2.7589 \times 10^{(-4)} \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{g.bar}}\right] \quad (6)$$

Com estes procedimentos ficaram definidos os declives de duas retas pertencentes ao plano da fase sólida do PCM. A partir destes determinou-se o seu vetor normal, definido na equação (3), que com as coordenadas  $PVT$  do ponto de referência da fase sólida [0; 1.2058; 1.85], permitiu chegar à equação (7), referente ao plano pretendido.

$$v = 1.2058 - \frac{1}{55} \times [p \times 0.0143 - (T - 1.85) \times 0.0408] \quad (7)$$

### 2.2.3 Determinação do plano da fase líquida

A metodologia para determinar a equação do plano referente à fase líquida foi igual à descrita anteriormente para a fase sólida. No entanto, desta vez utilizaram-se os dados correspondentes à fase líquida do n-Tetradecane e do n-Hexadecane, que constam das tabelas respectivas do Anexo A, e as temperaturas  $T_{F,L}$  dos seus intervalos de fusão. Como nesta situação só se foram tidas em conta duas parafinas, apenas foi necessário calcular os coeficientes de determinação das regressões lineares para estimar valores de  $(\partial v/\partial p)_T$  na fase líquida do n-Tetradecane e do n-Hexadecane, que foram respetivamente 0.996 e 0.995.

Na Tabela 16 são apresentados os valores de  $(\partial v/\partial T)_p$  calculados para as isobáricas da fase líquida do PCM, e a média destes é  $9.1112 \times 10^{-4} [\text{cm}^3/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})]$ . Por sua vez, na Tabela 17 apresentam-se os valores de  $(\partial v/\partial p)_T$  determinados para cada isotérmica desta fase, cuja média é  $-6.0557 \times 10^{-4} [\text{cm}^3/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})]$ . A partir destes valores determinou-se o vetor normal ao plano da fase líquida, definido pela equação (3), que com as coordenadas  $PVT$  do seu ponto de referência [0; 1.3195; 30], permitiu determinar a equação (8) do plano pretendido.

Tabela 16 - Valores de  $(\partial v/\partial T)_p$  para cada isobárica da fase líquida do PCM.

$p [\text{bar}]$	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
$(\partial v/\partial T)_p$ $T_{ref} = 11^\circ\text{C}$	0.0017	0.0013	0.0011	0.001	0.0009	0.0008	0.0007	0.0007	0.0007	0.0006	0.0006

Tabela 17 - Valores de  $(\partial v/\partial p)_T$  para cada isotérmica da fase líquida do PCM.

$T [^\circ\text{C}]$	$T_{F,L}$	$T_{F,L} + 5$	$T_{F,L} + 10$	$T_{F,L} + 15$	$T_{F,L} + 20$	$T_{F,L} + 25$
$(\partial v/\partial p)_T$ $T_{ref} = 11^\circ\text{C}$	-0,0005	-0.0005	-0,0006	-0,0006	-0.0007	-0,0007

$$v = 1.3195 - \frac{1}{300} \times [p \times 0.1817 - (T - 30) \times 0.2733] \quad (8)$$

### 2.2.4 Determinação do plano da zona de transição

Para determinar os parâmetros necessários à definição da equação do plano da zona de transição, foram utilizados os dados do n-Tetracosane, n-Hexatriacotane e n-Tetratetracotane correspondentes a esta fase e as temperaturas  $T_{F,M}$  dos seus intervalos de fusão. Como se referiu anteriormente, o vetor normal deste plano definiu-se pela equação (4).

Para determinar  $(\partial v/\partial T)_p$ , os procedimentos foram os mesmos que os tomados na fase sólida e líquida. Os valores desta derivada calculados para cada isobárica, bem como os coeficientes de determinação das regressões utilizadas para os obter, são apresentados na Tabela 18. O valor médio deste gradiente é  $0.0107 [\text{cm}^3/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})]$ . Por outro lado, a



metodologia para calcular a variação de temperatura com a pressão, a volume constante, não se fez em nenhum dos casos anteriores e portanto, é de seguida descrita.

Tabela 18 - Valores de  $(\partial v/\partial T)_p$  na zona de transição do PCM e coeficientes de determinação das regressões lineares feitas para cada isobárica.

$p$ [bar]	0	40	80	120	160	200
$(\partial v/\partial T)_p$ $T_{ref} = 10^\circ C$	0,015	0,0106	0,0116	-	-	0,0057
$R^2$	0,99	0,99	0,85	0,37	0,07	0,94

Após analisar as zonas de transição das três parafinas cuidadosamente, concluiu-se que as linhas isocóricas destas se aproximam a polinómios de 2º grau. Por isto, para diferentes valores de volume específico pertencentes às zonas de transição de cada PCM, fizeram-se regressões polinomiais de 2º grau do tipo  $T = C_1 \times p^2 + C_2 \times p + C_3$ , e para avaliar o erro destas calcularam-se os seus coeficientes de determinação. Os resultados obtidos estão expostos na Tabela 19 e como se pode observar, a maior parte das regressões feitas para o n-Tetratetracotane não constituem uma boa aproximação à sua superfície. Por esta razão, esta parafina não foi utilizada estimar  $(\partial t/\partial p)_v$  na zona de transição do PCM deste estudo.

Tabela 19 - Coeficientes  $C_1$ ,  $C_2$  e  $C_3$  das isocóricas da zona de transição do n-Tetradecane, n-Hexatriacotane e do n-Tetratetracotane.

n-Tetracosane					n-Hexatriacotane					n-Tetratetracotane				
$v$ [cm³/g]	C1	C2	C3	$R^2$	$v$ [cm³/g]	C1	C2	C3	$R^2$	$v$ [cm³/g]	C1	C2	C3	$R^2$
1,1	0,0029	-0,623	-87,67	0.91	1,1	0,0046	-0,73	-66,62	0.97	1,08	0,0021	-0,435	-55,77	0.17
1,11	0,0028	-0,545	-79,99	0.91	1,11	0,0043	-0,632	-58,64	0.98	1,09	0,0021	-0,371	-47,60	0.2
1,12	0,0027	-0,467	-72,32	0.92	1,12	0,0041	-0,533	-50,67	0.98	1,1	0,0020	-0,306	-39,44	0.3
1,13	0,0026	-0,388	-64,64	0.95	1,13	0,0039	-0,435	-42,69	0.99	1,11	0,0020	-0,241	-31,27	0.43
1,14	0,0026	-0,310	-56,97	0.97	1,14	0,0036	-0,337	-34,71	0.99	1,12	0,0020	-0,176	-23,11	0.57
1,15	0,0025	-0,232	-49,29	0.98	1,15	0,0034	-0,239	-26,74	1	1,13	0,0019	-0,111	-14,94	0.69
1,16	0,0024	-0,154	-41,62	0.98	1,16	0,0032	-0,140	-18,76	1	1,14	0,0019	-0,046	-6,78	0.78
1,17	0,0023	-0,076	-33,94	0.99	1,17	0,0029	-0,042	-10,78	1	1,15	0,0019	0,019	1,39	0.85
1,18	0,0022	0,002	-26,27	0.99	1,18	0,0027	0,056	-2,81	1	1,16	0,0019	0,008	9,55	0.89
<b>Média</b>	<b>0,0025</b>	<b>-0,271</b>	<b>-53,13</b>		<b>Média</b>	<b>0,0036</b>	<b>-0,337</b>	<b>-34,71</b>		<b>Média</b>	<b>0,0020</b>	<b>-0,151</b>	<b>-19,02</b>	

Como os valores de volume considerados na Tabela 19 podiam não corresponder à zona de transição do PCM, não se extrapolaram diretamente os valores de cada coeficiente das isocóricas para a sua temperatura de referência. Em vez disso, determinou-se a média de cada coeficiente de modo a obter-se um único polinómio que aproximasse a zona de transição de cada parafina (ver na Tabela 19). Depois, com os valores de  $T_{F,M}$  do intervalo de fusão de cada parafina e os coeficientes dos seus novos polinómios, através de regressões lineares foram estimados os coeficientes de um polinómio de 2º grau para a zona de transição do PCM, apresentado na equação (9).

$$T = 6.418 \times 10^{-4} \times p^2 - 0.1638 \times p - 83.3364 \quad (9)$$

Posto isto, com o polinómio determinado para descrever a superfície na zona de transição, a partir de vários valores de pressão determinaram-se as temperaturas correspondentes. Com os pares de dados  $(p, T)$  criados fez-se uma nova regressão linear (ver Figura 20), de modo a aproximar esta zona da superfície a um plano como pretendido inicialmente. O coeficiente de determinação desta foi 0.96.

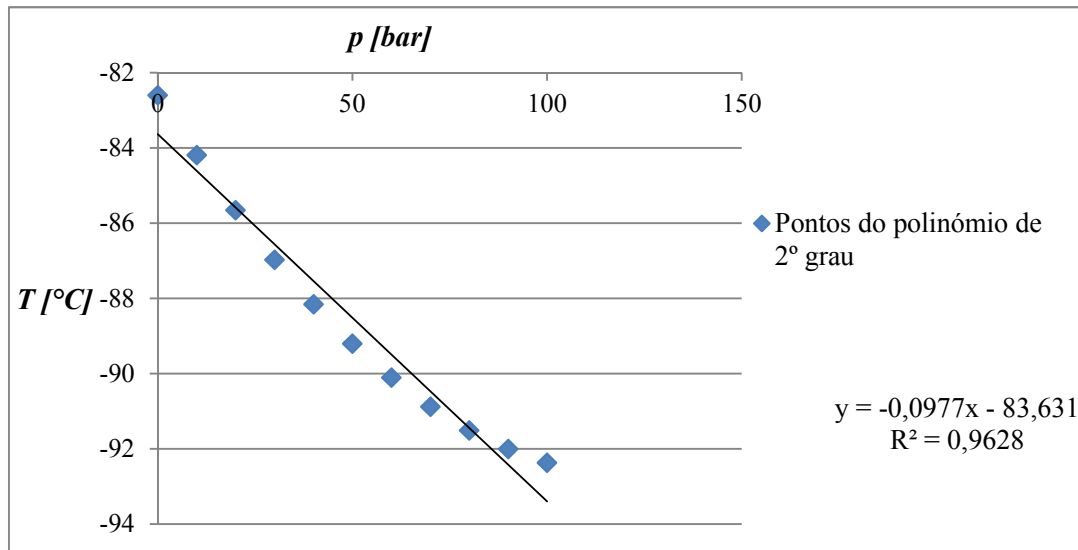


Figura 20 - Aproximação do polinómio de 2º grau da zona de transição do PCM a uma regressão linear.

Deste modo determinou-se então o valor de  $(\partial T / \partial p)_v$  na zona de transição do PCM, correspondente ao declive da reta da regressão linear calculada. Com isto foi então possível determinar o vetor normal à zona de transição, definido pela equação (4), que com as coordenadas  $PVT$  do ponto de referência desta fase  $[0; 1.249; 10]$ , permitiu chegar à equação (10) do plano.

$$v = 1.249 - \frac{1}{1023.9} \times [p \times 1.1 - (T - 10) \times 11] \quad (10)$$

### 2.2.5 Superfície $PVT$ aproximada do PCM

Uma vez definidas as equações dos três planos, determinaram-se as interseções entre estas para se obter a superfície aproximada do PCM. Esta está representada na Figura 21. Na Tabela 20 são apresentados os valores de volume específico, para temperaturas compreendidas entre -20 e 60 °C e pressões entre 0 e 50 bar. Estes foram comparados com os das outras parafinas, estando sempre de acordo com o que era esperado: os valores da fase

líquida compreendidos entre os do n-Tetradecane ( $T_{F,M} = 5\text{ °C}$ ) e n-Hexadecane ( $T_{F,M} = 17\text{ °C}$ ), e para a zona de transição e fase sólida, superiores aos do n-Tetracosane.

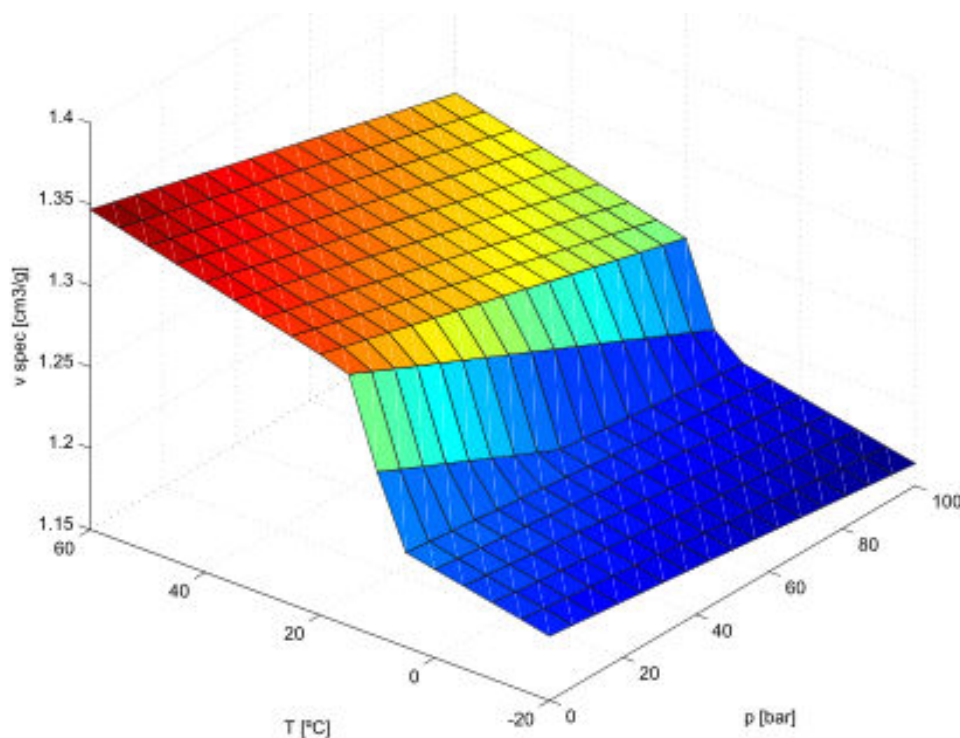


Figura 21 – Superfície PVT determinada para o PCM.

Tabela 20 – Variação do volume específico do PCM em função da pressão e temperatura.

T/P	PCM								
	0	6,25	12,5	18,75	25	31,25	37,5	43,75	50
-20	1,1873	1,1856	1,1840	1,1824	1,1808	1,1791	1,1775	1,1759	1,1743
-15	1,1910	1,1893	1,1877	1,1861	1,1845	1,1829	1,1812	1,1796	1,1780
-10	1,1947	1,1930	1,1914	1,1898	1,1882	1,1866	1,1849	1,1833	1,1817
-5	1,1984	1,1967	1,1951	1,1935	1,1919	1,1903	1,1886	1,1870	1,1854
0	1,2021	1,2005	1,1988	1,1972	1,1956	1,1940	1,1923	1,1907	1,1891
5	1,2058	1,2042	1,2025	1,2009	1,1993	1,1977	1,1961	1,1944	1,1928
10	1,2490	1,2425	1,2359	1,2294	1,2228	1,2163	1,2097	1,2032	1,1967
15	1,3026	1,2961	1,2895	1,2830	1,2764	1,2699	1,2633	1,2568	1,2503
20	1,3104	1,3066	1,3028	1,2990	1,2952	1,2915	1,2877	1,2839	1,2801
25	1,3149	1,3112	1,3074	1,3036	1,2998	1,2960	1,2922	1,2885	1,2847
30	1,3195	1,3157	1,3119	1,3081	1,3044	1,3006	1,2968	1,2930	1,2892
35	1,3241	1,3203	1,3165	1,3127	1,3089	1,3051	1,3013	1,2976	1,2938
40	1,3286	1,3248	1,3210	1,3173	1,3135	1,3097	1,3059	1,3021	1,2983
45	1,3332	1,3294	1,3256	1,3218	1,3180	1,3142	1,3105	1,3067	1,3029
50	1,3377	1,3339	1,3302	1,3264	1,3226	1,3188	1,3150	1,3112	1,3074
55	1,3423	1,3385	1,3347	1,3309	1,3271	1,3234	1,3196	1,3158	1,3120
60	1,3468	1,3430	1,3393	1,3355	1,3317	1,3279	1,3241	1,3203	1,3166

### 2.3 Propriedades termodinâmicas do PCM

Tal como referido anteriormente, adotaram-se as propriedades termodinâmicas do n-Pentadecane para o PCM. Posto isto, os valores dos calores específicos a pressão constante (assinalados com o índice S para a fase sólida e L para a líquida) e do calor latente de fusão, são os seguintes:

- $c_{p,S} = 1.61 \text{ [kJ/(kg.K)]}$
- $c_{p,L} = 2.21 \text{ [kJ/(kg.K)]}$
- $Q_{\text{Latente Fusão}} = 207 \text{ [kJ/kg]}$

Para se determinar o calor específico a pressão constante na zona de transição entre fases, utilizou-se a equação (11)<sup>[9]</sup>. Os valores de  $T_{F,S}$  e  $T_{F,L}$  nesta equação são, respetivamente, as temperaturas a que se inicia e termina a fusão numa determinada isobárica. Assumiu-se que o valor desta propriedade termodinâmica se mantém constante durante toda a mudança de fase e, portanto, que é o calor latente de fusão que varia com a pressão. Considerou-se ainda que o valor de calor latente conhecido correspondia à pressão ambiente e, a partir da superfície *PVT* do PCM, determinaram-se os respetivos valores de  $T_{F,S}$  e  $T_{F,L}$ . Com estes dados chegou-se então ao valor de  $24274 \text{ [kJ/(kg.K)]}$  para o  $c_p$  na zona de transição.

$$c_{p\_Transição} = \frac{Q_{\text{Latente Fusão}}}{T_{F,S} - T_{F,L}} + \frac{c_{p,S} + c_{p,L}}{2} \quad (11)$$

No caso da condutividade térmica, começaram por se determinar as equações das retas da Figura 22, referentes ao n-Tetradecane e n-Hexadecane. Depois, com os parâmetros destas retas e os respetivos valores de  $T_{F,M}$ , para o valor de  $T_{F,M}$  do PCM, interpolaram-se os coeficientes da sua reta. Chegou-se então à equação (12), que descreve a variação da condutividade térmica com a temperatura em todo o domínio da parafina.

$$k[W / (m.K)] = -0.00024 \times T[^\circ C] + 0.1493 \quad (12)$$

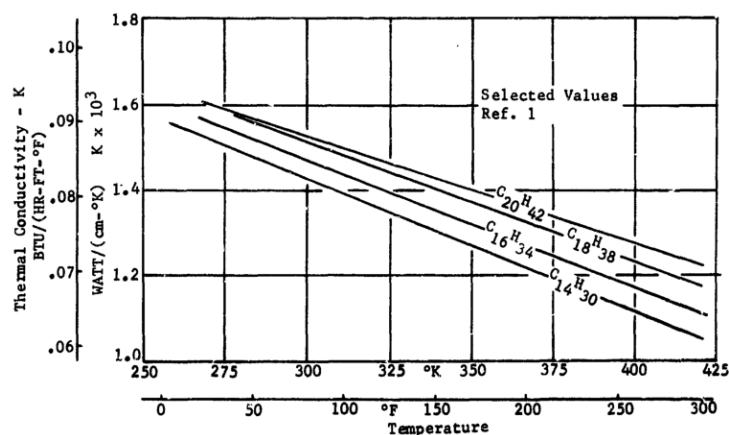


Figura 22 – Condutividade térmica de algumas parafinas<sup>[10]</sup>.

### 3 Determinação do Ciclo Termodinâmico

O ciclo termodinâmico de um sistema consiste numa sequência de processos que envolvem transferência de calor e realização de trabalho. Estes processos devem-se a variações de temperatura, pressão e outras variáveis de estado que, no final do ciclo, tomam os seus valores iniciais. Como a variação de energia interna do sistema (uma variável de estado) é nula ao fim de um ciclo de funcionamento, a 1ª Lei da Termodinâmica dita então que o balanço entre o calor absorvido e rejeitado pelo sistema é igual ao trabalho que este realiza, tal como apresentado na Equação (13) <sup>[11]</sup>.

$$\delta U_{Ciclo} = \delta Q_{Ciclo} - \delta W_{Ciclo} \Leftrightarrow 0 = (Q_{in} - Q_{out})_{Ciclo} - \delta W_{Ciclo} \Leftrightarrow \delta W_{Ciclo} = (Q_{in} - Q_{out})_{Ciclo} \quad (13)$$

De modo a poder quantificar-se a energia produzida pela bomba volumétrica definiu-se então o ciclo termodinâmico do PCM, elemento responsável pela absorção/cedência de calor e realização de trabalho sobre o acumulador. As características deste último, juntamente com as do circuito hidráulico da Figura 23 e as temperaturas das fontes quente e fria, determinam o modo como as suas propriedades evoluem durante o ciclo.

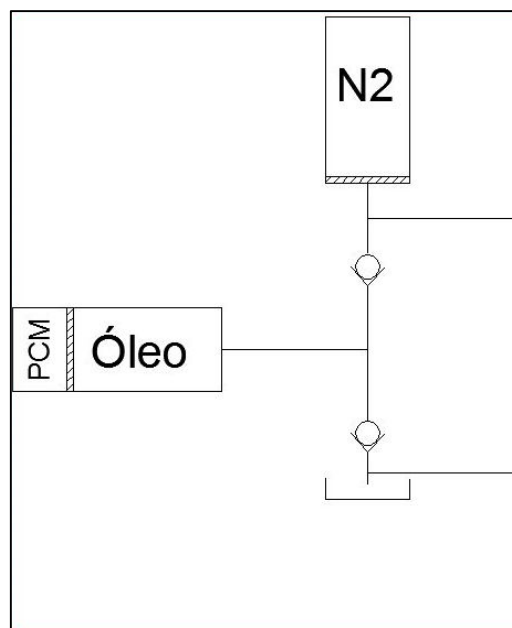


Figura 23 – Parte do circuito hidráulico do gerador para produção de energia a partir do PCM.

Posto isto, na próxima secção deste capítulo apresenta-se a descrição detalhada do procedimento para determinar os pontos notáveis do ciclo termodinâmico. Depois aborda-se um algoritmo desenvolvido para determinar o estado do sistema em cada instante desse ciclo, em função dos vários parâmetros que o influenciam. Na secção a seguir apresentam-se genericamente os procedimentos para calcular a variação de energia interna do sistema, os calores em jogo e o trabalho realizado. O algoritmo criado para realizar estes cálculos é depois descrito numa outra secção. Por último, analisam-se os resultados de várias simulações feitas para quantificar fisicamente o sistema e observar o impacto de alterações nos seus parâmetros.

### 3.1 Descrição do ciclo termodinâmico

O ciclo termodinâmico definido para o PCM da bomba volumétrica é composto por uma sequência de quatro processos que geram quatro pontos notáveis numerados de 1 a 4 na Figura 24. Como se pretende produzir trabalho a partir da parafina, numa fase inicial esta tem que absorver calor, proveniente da fonte quente (processos que provocam as transições 1→2 e 2→3 no ciclo), e posteriormente libertar parte dele para a fonte fria (processos que provocam as transições 3→4 e 4→1 no ciclo). Na situação em que a bomba se aplica a um *thermal glider* para funcionar nas latitudes próximas do equador, estas fases correspondem à sua subida e descida no Oceano, respetivamente, sendo a temperatura da fonte quente igual à da água na superfície (aproximadamente 26 °C), e a da fonte fria igual à desta nas profundezas (aproximadamente 4 °C).

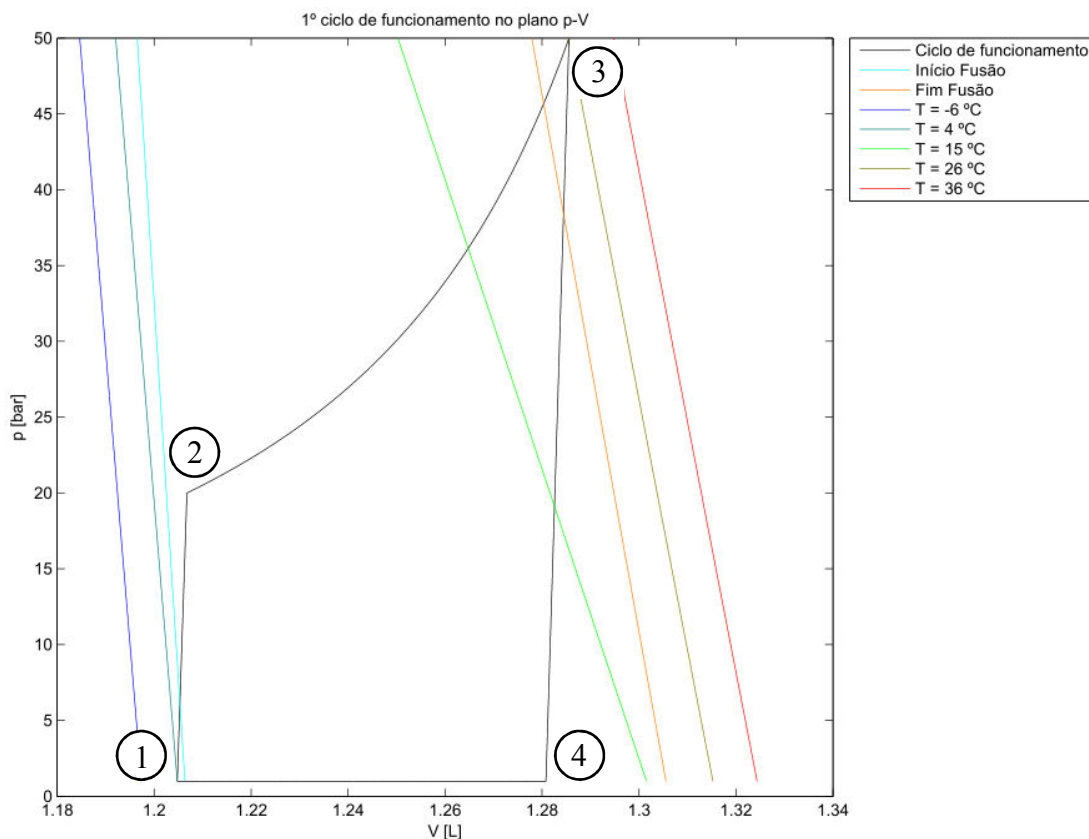


Figura 24 - Exemplo de ciclo termodinâmico do PCM da bomba volumétrica.

Antes de se explicarem os fenômenos que provocam as transições entre os pontos do ciclo e fazer a caracterização do sistema em cada um destes, para facilitar a compreensão, sugere-se que a leitura que se segue seja acompanhada pela observação da Figura 25. Além disso, estabelece-se o seguinte:

- Qualquer alusão à válvula de retenção que está entre o acumulador de gás e a câmara do PCM será daqui em diante feita como “ $vr_1$ ” e, por sua vez, a que se encontra entre a câmara do PCM e o reservatório de óleo como “ $vr_2$ ”;
- Estas duas válvulas admitem-se ser ideais, abrindo no preciso instante em que se atinge o equilíbrio de pressões em torno delas e sem fugas;
- Nas condições iniciais o acumulador não contém óleo;
- A pressão de pré-carga do acumulador é superior à pressão inicial do PCM;
- A pressão do tanque é igual à pressão inicial do PCM;

Posto isto, inicialmente o sistema encontra-se no ponto 1 do ciclo com  $vr_1$  e  $vr_2$  fechadas. Existe portanto uma divisão do volume total de óleo em três:  $V_1 \text{ ÓLEO-TANQUE}$ ,  $V_1 \text{ ÓLEO-PCM}$  e  $V_1 \text{ ÓLEO-N2}$ . Estes volumes referem-se à quantidade de óleo que está entre o tanque e  $vr_2$ , entre  $vr_1$  e  $vr_2$  mais o que está na câmara do PCM e entre  $vr_1$  e o acumulador (notar que aqui o acumulador apenas está preenchido por gás), respetivamente. Esta separação de volumes é importante porque cada um deles pode estar a diferentes pressões:  $V_1 \text{ ÓLEO-TANQUE}$  está à pressão do tanque,  $V_1 \text{ ÓLEO-PCM}$  à pressão inicial do PCM,  $p_1 \text{ PCM}$ , e  $V_1 \text{ ÓLEO-N2}$  à pressão de pré-carga do acumulador,  $p_1 \text{ N2}$ . Para concluir a caracterização do primeiro ponto do ciclo resta referir que o PCM e o acumulador têm um volume  $V_1 \text{ PCM}$  e  $V_1 \text{ N2}$ , respetivamente, e que todo o sistema está à temperatura da fonte fria,  $T_1$ .

Assim que o PCM começa a absorver calor, o ciclo arranca e sai do ponto 1 em direção ao 2. Este processo de absorção faz com que a temperatura da parafina aumente e, consequentemente, dilate. Porém, esta dilatação não ocorre livremente porque é impedida pelo volume de óleo  $V_1 \text{ ÓLEO-PCM}$ , visto que  $vr_1$  e  $vr_2$  estão fechadas. Como resultado deste impedimento, a pressão no volume de controlo em questão aumenta à medida que se absorve calor e provoca uma ligeira compressão do óleo, devida à expansão que ocorre na parafina. Esta redução no volume de óleo é calculável a partir da equação (14), na qual  $\beta_{\text{ÓLEO}}$  é o módulo de compressibilidade isotérmico. Com base nesta equação e tendo em conta que o PCM expande tanto quanto o óleo contrai, chega-se então à lei de variação de volume da parafina no início da absorção de calor dada pela equação (15). Apenas referir que do ponto de vista do óleo, a variação de temperatura que ocorre nestes processos é insignificante, daí se poder considerar o seu coeficiente de compressibilidade isotérmico.

$$\frac{dV}{V_1 \text{ ÓLEO-PCM}} = -\frac{dp}{\beta_{\text{ÓLEO}}} \Leftrightarrow dV = -\frac{dp \times V_1 \text{ ÓLEO-PCM}}{\beta_{\text{ÓLEO}}} \quad (14)$$

$$dV_{\text{PCM}} = -dV_{\text{ÓLEO-PCM}} \Leftrightarrow dV_{\text{PCM}} = \frac{dp \times V_1 \text{ ÓLEO-PCM}}{\beta_{\text{ÓLEO}}} \quad (15)$$

Assim que a pressão do PCM e do volume de óleo  $V_1 \text{ ÓLEO-PCM}$  atinge o valor da pré-carga do acumulador, chega-se ao ponto 2 do ciclo. Neste ponto todo o sistema está à temperatura

$T_2$ , superior à temperatura da fonte fria mas inferior à da fonte quente. Por se ter atingido um equilíbrio de pressões em torno de  $vr_1$ , esta abre-se e os volumes de óleo a montante e a jusante desta unem-se. Nesse instante, devido ao fenómeno de compressão referido anteriormente, existe um volume de óleo  $V_2 \text{ ÓLEO-PCM} < V_1 \text{ ÓLEO-PCM}$ , à pressão  $p_2 \text{ PCM} = p_1 \text{ N}_2$  a montante de  $vr_1$ , e um volume  $V_2 \text{ ÓLEO-N}_2 = V_1 \text{ ÓLEO-N}_2$ , à mesma pressão a jusante desta, que se manteve inalterado por não ter existido nenhuma ação sobre essa parte do circuito até ao momento. O volume total de óleo nesta altura do ciclo está, então, apenas dividido em dois, separados pela  $vr_2$ : antes desta altura o volume manteve-se inalterado e tem-se portanto  $V_2 \text{ ÓLEO-TANQUE} = V_1 \text{ ÓLEO-TANQUE}$ , à pressão do tanque; depois desta, houve a junção de dois volumes de óleo devido à abertura da  $vr_1$  e, tem-se então, um volume de óleo  $V_2 \text{ ÓLEO-PCM/N}_2$ , à pressão  $p_2 \text{ PCM}$ . Além disto, é importante referir também que, neste ponto do ciclo termodinâmico, o PCM e o acumulador de gás ocupam um volume  $V_2 \text{ PCM} > V_1 \text{ PCM}$  e  $V_2 \text{ N}_2 = V_1 \text{ N}_2$ , respetivamente.

Uma vez que a temperatura da fonte quente no ponto 2 do ciclo ainda não foi atingida pelo sistema, o PCM continua a absorver calor, a aumentar a sua temperatura e dilatar. Porém, neste caso não é apenas o volume de óleo  $V_2 \text{ ÓLEO-PCM/N}_2$  que contraria a sua expansão volumétrica, mas também o volume de gás  $V_2 \text{ N}_2$  armazenado no acumulador. Tal como do ponto 1 para o 2, o facto de o PCM não se conseguir expandir livremente faz com que a pressão no volume de controlo (agora definido pelo volume de PCM,  $V_2 \text{ PCM}$ , mais o de óleo,  $V_2 \text{ ÓLEO-PCM/N}_2$ , mais o de gás,  $V_2 \text{ N}_2$ ) aumente.

Como a variação de temperatura no decorrer do ciclo é lenta, pode-se admitir que o gás está sujeito a um processo isotérmico. Além disso, se este for considerado como ideal, chega-se à equação (16) <sup>[11]</sup>. A partir desta surge a equação (17), que traduz a variação de volume do gás quando este é sujeito a um aumento de pressão.

$$p_x \cdot V_x = nRT = C^{\text{nte}}. \quad (16)$$

$$p_i \cdot V_i = p_f \cdot V_f \Leftrightarrow p_i \cdot V_i = (p_i + \Delta p) \cdot (V_i + \Delta V) \Leftrightarrow \Delta V_{N_2} = \frac{p_i \cdot (V_i)_{N_2}}{(p_i + \Delta p)} - (V_i)_{N_2} \quad (17)$$

Com base nas equações (14) e (17) chega-se então à equação (18), que traduz a variação de volume do PCM quando este está a absorver calor e a comprimir simultaneamente os volumes de óleo  $V_2 \text{ ÓLEO-PCM/N}_2$  e de gás do acumulador  $V_{2N_2}$ .

$$\begin{aligned} \Delta V_{\text{PCM}} &= -\Delta V_{N_2} - \Delta V_{\text{ÓLEO-PCM/N}_2} \\ \Delta V_{\text{PCM}} &= -\frac{p_i \times V_{1N_2}}{(p_i + \Delta p)} + V_{1N_2} + \frac{V_{\text{ÓLEO-PCM/N}_2}}{\beta_{\text{ÓLEO}}} \times (\Delta p) \end{aligned} \quad (18)$$

Esta lei de variação de volume do PCM aplica-se no ciclo desde o ponto 2 até ser atingida a temperatura da fonte quente, que corresponde ao ponto 3. Neste ponto tem-se um volume de PCM  $V_3 \text{ PCM} > V_2 \text{ PCM}$ , de gás no acumulador  $V_3 \text{ N}_2 < V_2 \text{ N}_2$  e de óleo no acumulador  $V_3 \text{ ÓLEO ACU.}$ , que no ponto 2 não existia. O volume de óleo em questão na transição 2→3 diminuiu por efeito da compressibilidade, ocupando neste ponto um volume  $V_3 \text{ ÓLEO-PCM/N}_2 < V_2 \text{ ÓLEO-PCM/N}_2$ .



Todos estes volumes estão à pressão  $p_3_{PCM} > p_2_{PCM}$ . Já a montante da  $vr_2$ , como nada aconteceu, o volume de óleo e a sua pressão mantêm-se como no ponto 2.

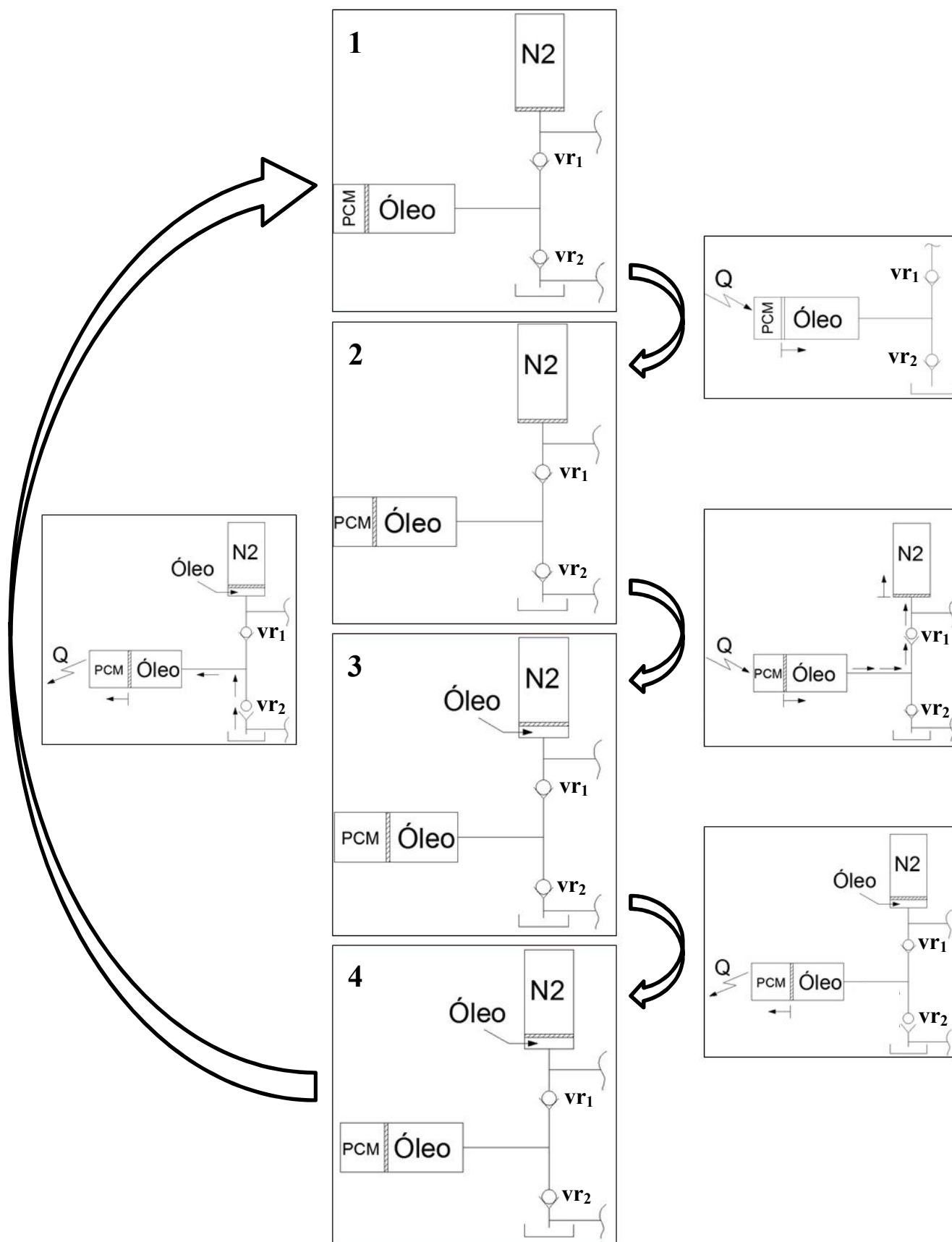


Figura 25 - Representação dos estados que o PCM assume durante o ciclo termodinâmico e transições entre estes.

Fazendo agora um paralelismo entre o ciclo termodinâmico e a travessia do *thermal glider*, os fenômenos até aqui descritos correspondem ao seu movimento de subida, em que este viaja desde as águas a temperatura mais baixa para as mais quentes e portanto, absorve calor. Uma vez à temperatura da água na superfície, é alterada a fluatibilidade e inicia-se o trajeto descendente, durante o qual se liberta o calor absorvido pelo PCM. Os processos do ciclo correspondentes a esta fase da travessia, como já referido, são os que provocam a transição 3→4 e 4→1. A descrição destes e a caracterização do ponto 4 são de seguida apresentadas.

A cedência de calor por parte do PCM deve-se a uma diminuição da temperatura envolvente. Como consequência desse fenómeno a parafina contrai e provoca uma queda de pressão na sua câmara que, por sua vez, faz com que o óleo nesta existente se expanda (equação (14)) e  $v_{r1}$  feche. A queda de pressão dá-se até o PCM atingir a pressão do tanque, instante do ciclo termodinâmico correspondente ao ponto 4, e pelo facto de se criar um equilíbrio de pressões em torno de  $v_{r2}$ , esta abre-se. Por um lado, como  $v_{r1}$  fecha no início desta transição, neste ponto do ciclo o gás do acumulador, o óleo no seu interior e o óleo a jusante da  $v_{r1}$  mantêm-se à mesma pressão e com o mesmo volume com que estavam no ponto 3. Por outro lado, a parafina passa a ocupar um volume  $V_{4\text{ PCM}} < V_{3\text{ PCM}}$ , e o volume de óleo em coexistência com o PCM na câmara aumenta no mesmo valor. Quanto à temperatura do sistema, diminui até  $T_4$ .

Enquanto não é atingida a temperatura da fonte fria, o PCM continua a libertar calor e a contrair até assumir novamente o volume que tinha no início do ciclo (transição do ponto 4 para o 1). Durante esse processo há aspiração de óleo, proveniente do tanque, para o interior da sua câmara. A pressão mantém-se constante durante este processo, uma vez que a pressão do tanque é igual à pressão inicial do PCM. Posto isto, o ciclo termodinâmico fecha-se.

### 3.2 Algoritmo para definição do ciclo termodinâmico do sistema

Explicados os fenómenos que ocorrem no sistema e as equações que regem as transições entre os pontos, descreve-se agora o algoritmo desenvolvido para definir o ciclo termodinâmico. Este algoritmo foi implementado em MATLAB e permite caracterizar o PCM, o acumulador e o óleo hidráulico em cada instante do ciclo, para diversos valores dos parâmetros de funcionamento e diferentes temperaturas da fonte quente e fria. Na Figura 26 está representado o menu inicial do programa criado. Existem três maneiras diferentes de gerar o ciclo termodinâmico, o que confere ao utilizador maior flexibilidade na definição dos parâmetros do sistema. De seguida explicam-se os fluxogramas do algoritmo que gere o fluxo do programa e de cada uma das opções deste. Para uma melhor compreensão dos fluxogramas observe-se a Figura 27 com a legenda dos seus elementos.

No fluxograma da Figura 28, após o início do programa estabelecem-se no bloco 1 as variáveis  $n_{\text{CICLO}} = 1$  e  $V_{2\text{ ÓLEO\_ACU}} = 0$ , referentes ao número do ciclo que se vai simular e ao volume de óleo inicial no acumulador. A primeira é útil conhecer pois o programa criou-se prevendo a possibilidade de se executarem vários ciclos consecutivos sem se consumir a energia armazenada. Nesse caso, a variável em questão é incrementada e o utilizador já não necessita de voltar a introduzir dados e o estado inicial do acumulador é igual ao seu estado no final do último ciclo simulado. Por outro lado, o volume inicial de óleo no acumulador é

importante conhecer para se calcular o volume deste que é atuado durante a compressão do gás. Depois da definição destas variáveis, o utilizador escolhe no bloco 2 uma opção para gerar o ciclo (cujos fluxogramas são descritos mais à frente) e, no final da simulação, é-lhe posta a possibilidade de se fazer então o novo ciclo sem se considerar o consumo da energia armazenada (blocos 3, 4 e 5): caso opte por não fazer uma nova simulação, o programa termina; caso contrário, define-se o estado inicial do acumulador para a próxima simulação (blocos 6, 7 e 8) e a variável  $n_{CICLO}$  é incrementada (blocos 9, 10 e 11). Posto isto, de seguida descrevem-se os algoritmos de cada uma das opções que o utilizador tem para gerar o ciclo termodinâmico.

```

----- CICLO TERMODINÂMICO -----

----- OPÇÃO 1 - VARIÁVEIS A IMPOR -----
PCM: Massa e pressão inicial
ACUMULADOR: Pré-carga e aumento de pressão no 1º ciclo
ÓLEO: Volume de óleo na câmara do PCM e coeficiente de compressibilidade
CONDIÇÕES DE FUNCIONAMENTO: Temperatura da fonte quente e fria

----- OPÇÃO 2 - VARIÁVEIS A IMPOR -----
PCM: Massa e pressão inicial
ACUMULADOR: Volume inicial e pré-carga
ÓLEO: Volume de óleo na câmara do PCM e coeficiente de compressibilidade
CONDIÇÕES DE FUNCIONAMENTO: Temperatura da fonte quente e fria

----- OPÇÃO 3 - VARIÁVEIS A IMPOR -----
PCM: Massa e pressão inicial
ACUMULADOR: Volume inicial, pré-carga e aumento de pressão no 1º ciclo
ÓLEO: Volume de óleo na câmara do PCM e coeficiente de compressibilidade
CONDIÇÕES DE FUNCIONAMENTO: Temperatura da fria
    
```

Figura 26 - Menu inicial do programa desenvolvido para definir o ciclo termodinâmico.

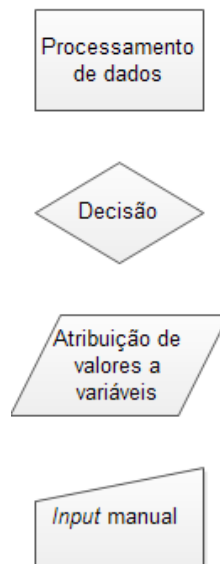


Figura 27 - Legenda dos elementos dos fluxogramas.

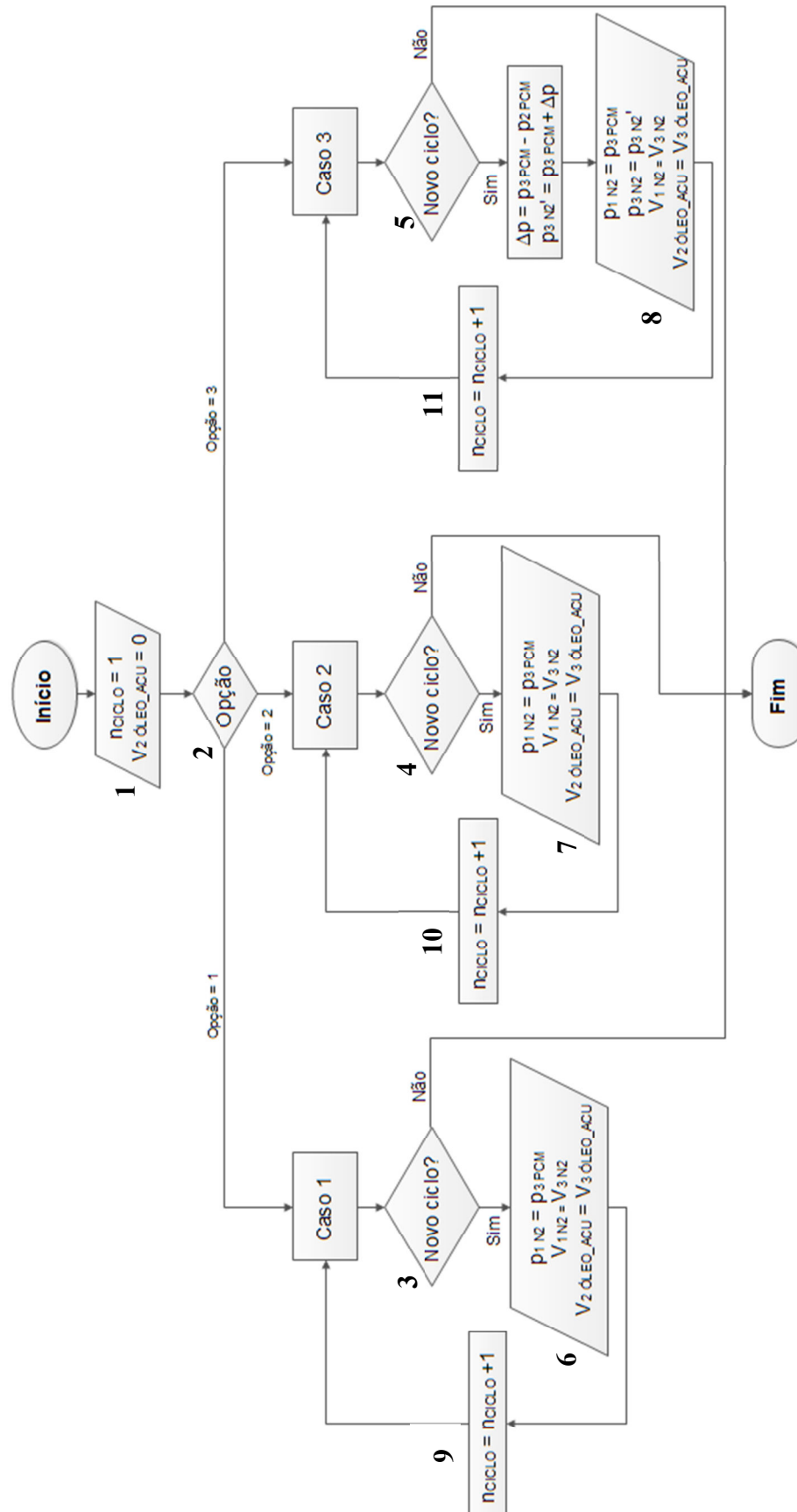


Figura 28 – Fluxograma da vista global do algoritmo desenvolvido para definição do ciclo termodinâmico.

Os algoritmos das três opções existentes para gerar o ciclo diferem nos dados que são introduzidos pelo utilizador e nos cálculos efetuados para determinar a evolução do ponto 2 para o 3. Na Opção 1, o volume do acumulador não é imposto e depende portanto dos restantes parâmetros de funcionamento, na Opção 2 são o volume e a pressão final do acumulador os parâmetros a determinar e por último, na Opção 3 é a temperatura da fonte quente (ponto 3) que não é definida pelo utilizador. Posto isto, nos fluxogramas da Figura 29, Figura 30 e Figura 31, referentes ao início dos algoritmos da Opção 1, 2 e 3, respetivamente, pode-se observar que os dados introduzidos são comparados para evitar situações impossíveis. Assim, nos fluxogramas da Opção 1 e 2 verifica-se nos blocos 3 e 5 se a pressão inicial do acumulador é superior à do PCM e se a temperatura da fonte quente é superior à da fonte fria. No fluxograma da Opção 3 verifica-se no bloco 3 se o valor introduzido para a pressão final do acumulador é superior à inicial e se esta, por sua vez, é superior à pressão inicial do PCM.

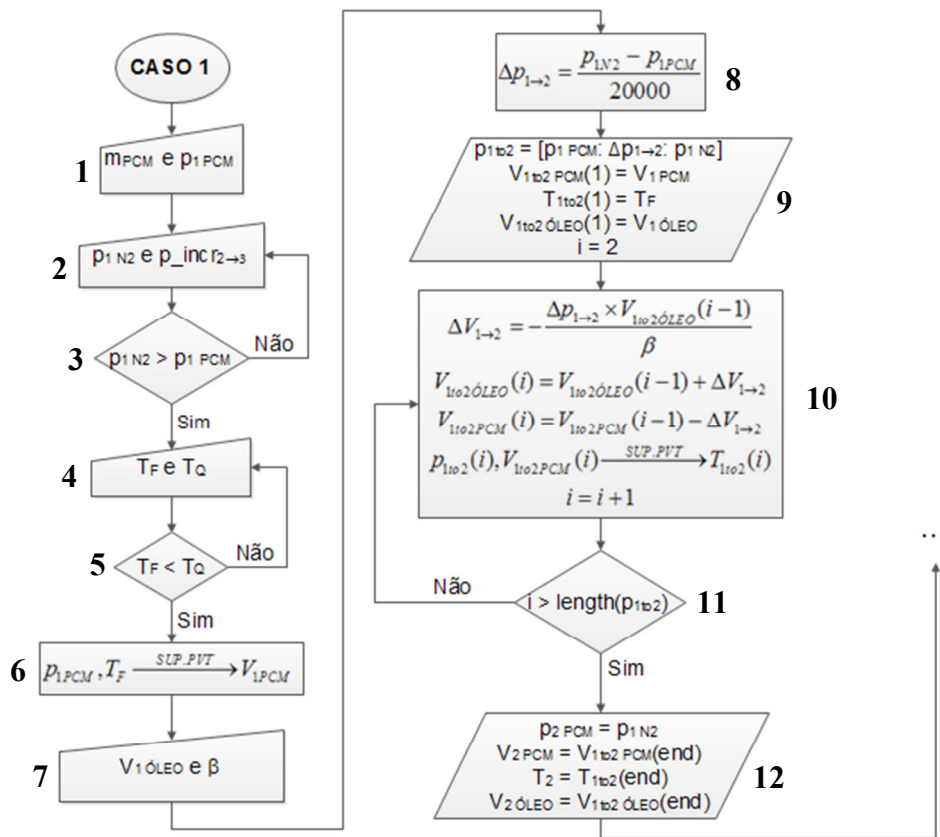


Figura 29 – Parte 1 de 3 do fluxograma do algoritmo da “Opção 1”, referente ao *input* de dados e cálculos entre os pontos 1 e 2 do ciclo termodinâmico.

Uma vez que a variação volumétrica do óleo, com a pressão, depende do seu próprio volume inicial (ver equação (14)), o método de cálculo nas transições entre os pontos do ciclo fez-se por incrementos de pressão e não diretamente, para que os resultados obtidos fossem mais exatos. Escolheu-se então um total de 20000 passos para cada transição, sendo este definido como se apresenta na equação (19), em que  $p_{final}$  e  $p_{inicial}$  são a pressão final e inicial de cada transição. O número de incrementos escolheu-se após se verificar que o aumento do número de cálculos não conduzia a diferenças significativas dos resultados.

$$passo = \frac{p_{final} - p_{inicial}}{20000} \quad (19)$$

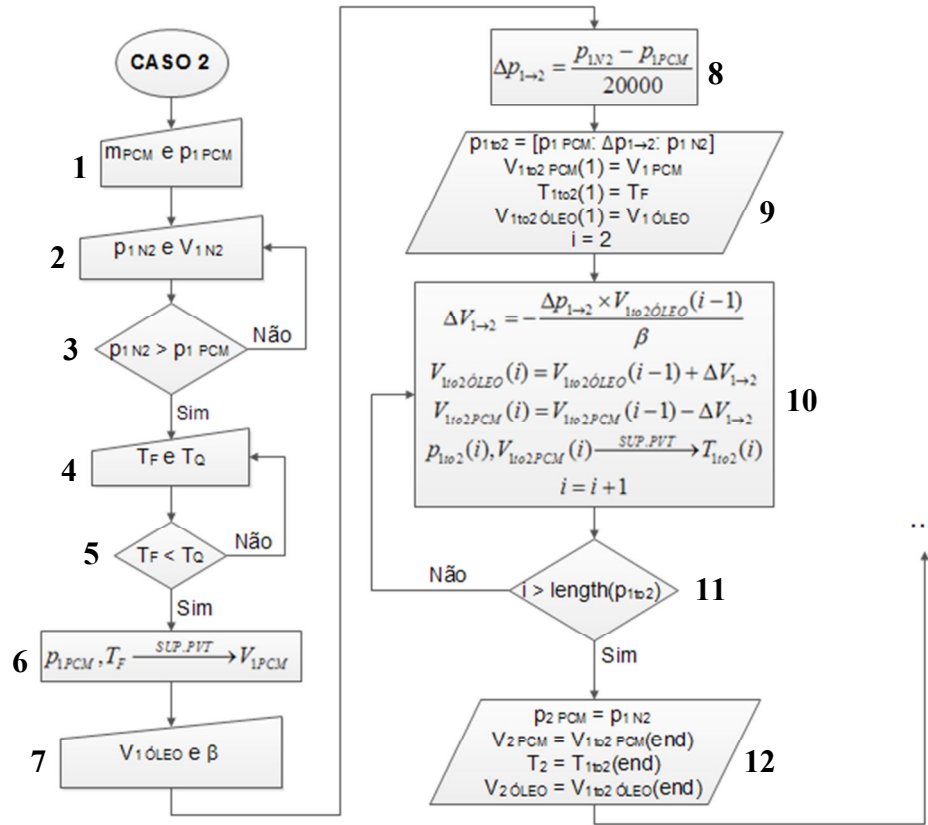


Figura 30 - Parte 1 de 3 do fluxograma do algoritmo da “Opção 2”, referente ao *input* de dados e cálculos entre os pontos 1 e 2 do ciclo termodinâmico.

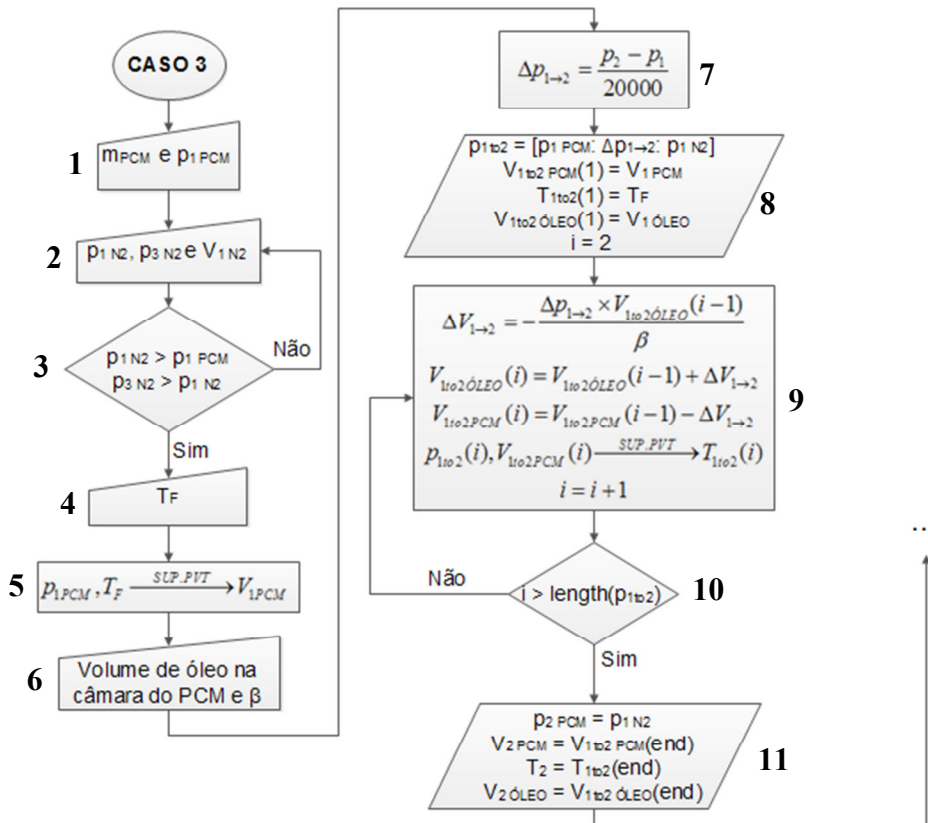


Figura 31 - Parte 1 de 3 do fluxograma do algoritmo da “Opção 3”, referente ao *input* de dados e cálculos entre os pontos 1 e 2 do ciclo termodinâmico.

Posto isto, nos fluxogramas da Figura 29, Figura 30 e Figura 31, o primeiro procedimento com vista a calcular as variações volumétricas do PCM e do óleo na transição do ponto 1 para o 2 do ciclo, é determinar o passo dos incrementos (bloco 8 dos fluxogramas da Figura 29 e Figura 30, bloco 7 do fluxograma da Figura 31). Com o passo determinado cria-se depois o vetor de pressões  $p_{1to2}$ , com valores desde a pressão inicial da parafina até à pré-carga do acumulador, e iniciam-se vetores para registar os valores do volume de óleo, de PCM e da temperatura a cada incremento (bloco 9 dos fluxogramas da Figura 29 e Figura 30, bloco 8 do fluxograma da Figura 31). Após isto entra-se num anel fechado (constituído pelos blocos 10 e 11 do fluxograma da Figura 29 e Figura 30, e pelos blocos 9 e 10 do fluxograma da Figura 31) em que para cada posição  $i$  do vetor  $p_{1to2}$ , com as equações (14) e (15), se calculam as variações do volume de óleo e de PCM, respetivamente. Com o volume da parafina e da pressão em cada etapa do anel fechado, a partir da superfície  $PVT$  do PCM calcula-se ainda a temperatura correspondente, no bloco 11 dos fluxogramas da Opção 1 e 2 e no bloco 10 do fluxograma da Opção 3. Assim que terminados os incrementos, com os últimos valores dos vetores obtidos caracterizam-se, no bloco 12 dos fluxogramas da Figura 29 e Figura 30 e no bloco 11 do fluxograma da Figura 31, as variáveis do sistema no ponto 2 do ciclo termodinâmico que ainda não haviam sido definidas ( $p_{2\text{ PCM}}$ ,  $V_{2\text{ PCM}}$ ,  $V_{2\text{ ÓLEO}}$  e  $T_2$ ).

Analisando agora o fluxograma da Figura 32, referente aos cálculos da transição do ponto 2 para o 3 do ciclo pela Opção 1, verifica-se no bloco 1 que o primeiro procedimento que se faz é calcular a pressão no ponto 3 a partir dos dados introduzidos pelo utilizador. Como com isto se passam a conhecer as pressões no início e no fim da transição, determina-se também o passo dos incrementos. De seguida, com o valor de pressão obtido para o ponto 3 e a temperatura da fonte quente, recorrendo à superfície  $PVT$  do PCM calcula-se no bloco 2 do fluxograma o volume da parafina nesse ponto. Ainda no mesmo bloco inicia-se o vetor para registar as variações do volume de óleo que ocorrem a cada incremento de pressão na transição 2→3 e calcula-se o seu primeiro valor. Por último, cria-se no bloco 3 do fluxograma o vetor de pressões  $p_{2to3}$  e iniciam-se também os vetores para registar em cada incremento os valores do volume de PCM e da temperatura.

Os blocos 4 e 5 que se seguem no fluxograma formam um *loop* em que se calcula a redução do volume de óleo provocada a cada incremento de pressão da transição 2→3. Concluído este procedimento, determina-se no bloco 6 a variação volumétrica total do acumulador, a partir das variações do óleo e do PCM já conhecidas nesta transição. Depois, com as equações (16) e (17) calcula-se então o seu volume final e inicial, respetivamente. Posto isto, inicia-se um vetor para registar o volume do acumulador (bloco 7) a cada passo do *loop* seguinte (formado pelos blocos 8 e 9), em que para cada posição  $j$  do vetor  $p_{2to3}$  se determina o volume e a temperatura do PCM. Terminada esta sequência, caracterizam-se no bloco 10 do fluxograma as variáveis do sistema no ponto 3 do ciclo que ainda não haviam sido definidas ( $V_{3\text{ ÓLEO}}$ ).

Quanto ao fluxograma da Figura 33, referente aos cálculos da transição do ponto 2 para o 3 do ciclo pela Opção 2, tem no seu início um conjunto de procedimentos (bloco 1 a 7) para determinar a pressão no ponto 3, cujo valor é preciso conhecer para definir o passo dos incrementos. Para isso criam-se então nos blocos 1 e 2 do fluxograma, vetores auxiliares para a pressão, temperatura e volumes do PCM, óleo e acumulador. Depois entra-se num *loop*, formado pelos blocos 3 e 4, em que se fazem incrementos de pressão de 0.01 bar até se encontrar o valor desta correspondente à temperatura da fonte quente da seguinte maneira: a partir do aumento de pressão imposto em cada etapa do *loop* calcula-se a compressão provocada no óleo (equação (14)) e no gás (equação (17)), para se conhecer o novo volume de

PCM; com este e com a pressão  $j$  da etapa em questão, recorre-se à superfície  $PVT$  da parafina e calcula-se então a sua temperatura; este processo repete-se até que a temperatura obtida deixa de ser inferior à da fonte quente e aí, caso a iguale o fluxograma evolui para o bloco 7 e está encontrada a pressão do ponto 3; caso o último incremento de pressão conduza a uma temperatura superior à da fonte quente, o fluxograma evolui para o bloco 6, onde se faz uma interpolação linear com os dois últimos valores de pressão e temperatura registados nos vetores auxiliares, para determinar a pressão correspondente à temperatura da fonte quente. Uma vez que os cálculos até aqui descritos se fizeram com incrementos de pressão independentes do seu valor no início e no fim da transição 2→3, seguem-se no fluxograma um novo conjunto de procedimentos (bloco 8 a 12) para garantir que os 20000 passos pretendidos são realizados.

Com as pressões dos pontos 2 e 3 do ciclo, no bloco 8 do fluxograma determina-se o passo dos incrementos. Com este cria-se o vetor de pressões  $p_{2to3}$ , e para registar os valores de temperatura e dos volumes de PCM, óleo e do acumulador a cada incremento de pressão, iniciam-se os respetivos vetores (blocos 9 e 10). Depois segue-se um *loop* (blocos 11 e 12) onde a cada etapa se calcula a variação do volume de óleo (equação (14)) e do acumulador (equação (17)) para a pressão  $i$  do vetor  $p_{2to3}$ . Com estas variações determina-se o correspondente volume de PCM que, juntamente com a pressão  $i$  permite a partir da superfície  $PVT$  da parafina calcular a sua temperatura. Terminado este procedimento, com os últimos valores registados nos vetores obtidos caracterizam-se nos blocos 13 e 14 do fluxograma as variáveis do sistema no ponto 3 do ciclo termodinâmico que ainda não se haviam definido ( $V_3$  ÓLEO,  $V_3$  ACU,  $V_3$  PCM,  $V_3$  N2 e  $V_3$  ÓLEO).

Posto isto, passa-se à descrição do fluxograma da Figura 34, referente aos cálculos da transição do ponto 2 para o 3 do ciclo pela Opção 3, situação em que se desconhece a temperatura da fonte quente. Com os dados relativos ao acumulador introduzidos pelo utilizador, determina-se no bloco 1 do fluxograma o passo dos incrementos, onde também se calcula o volume de óleo atuado na transição. Com o valor do passo cria-se o vetor de pressões  $p_{2to3}$  no bloco 2, além de se iniciarem os vetores para registar os valores de temperatura e dos volumes de PCM, óleo e do acumulador a cada incremento de pressão. Os restantes blocos do fluxograma fazem os mesmos procedimentos que o *loop* dos blocos 11 e 12 do fluxograma da Opção 2, e além das variáveis que se caracterizam nos blocos 13 e 14 desse, também definem  $T_3$ .

Para terminar, resta descrever o fluxograma da Figura 35, representativo dos procedimentos que se fazem na transição do ponto 3 para o 4 do ciclo termodinâmico. Este é comum às três opções que o utilizador tem porque nesta transição os dados introduzidos não têm impacto nos cálculos que são necessários fazer, como se referiu anteriormente. Deste modo, com base na pressão do ponto 4 (pressão do tanque, igual à pressão inicial do PCM) e do ponto 3 calcula-se no bloco 1 do fluxograma o passo dos incrementos. Além disso, determina-se também o volume de óleo que se tem de considerar nos cálculos desta transição pois, parte deste entrou para o acumulador durante o carregamento. Depois, no bloco 2 cria-se o vetor de pressões  $p_{3to4}$  e iniciam-se os vetores para registar o volume de PCM, de óleo e da temperatura a cada incremento de pressão. Estes são preenchidos no *loop* formado pelos blocos 3 e 4, onde para cada posição  $i$  do vetor  $p_{3to4}$ , com as equações (14) e (15), se calculam as variações do volume de óleo e de PCM, respetivamente. Com o volume da parafina e a pressão  $i$ , também se determina a temperatura em cada etapa do *loop*. Assim que este termina, com os últimos valores dos vetores obtidos caracterizam-se no bloco 5 do fluxograma as variáveis do ponto 4 do ciclo que ainda não estavam definidas ( $V_4$  PCM,  $V_4$  ÓLEO e  $T_4$ ).



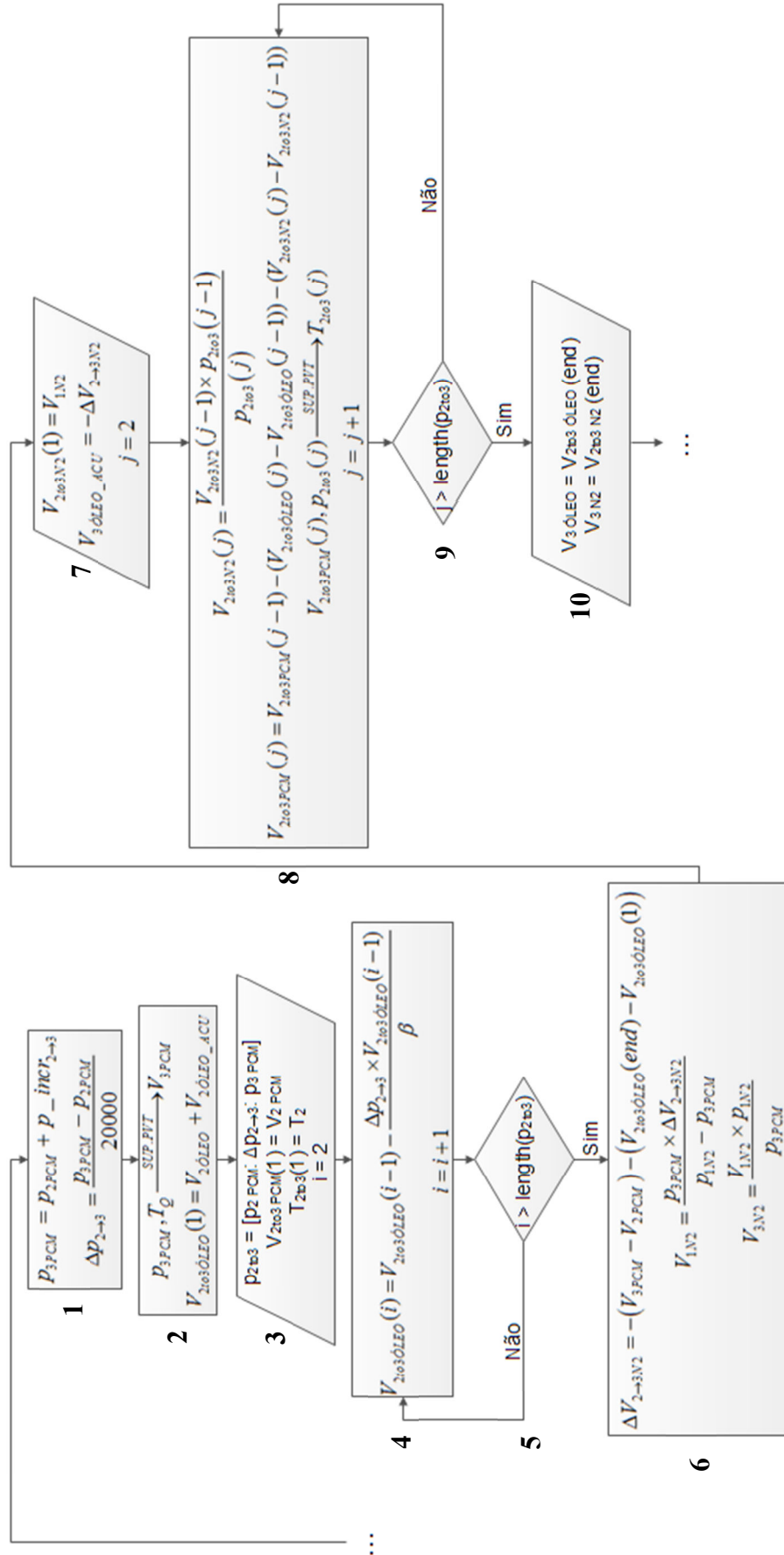


Figura 32 - Parte 2 de 3 do fluxograma do algoritmo da “Opção 1”, referente aos cálculos entre os pontos 2 e 3 do ciclo termodinâmico.

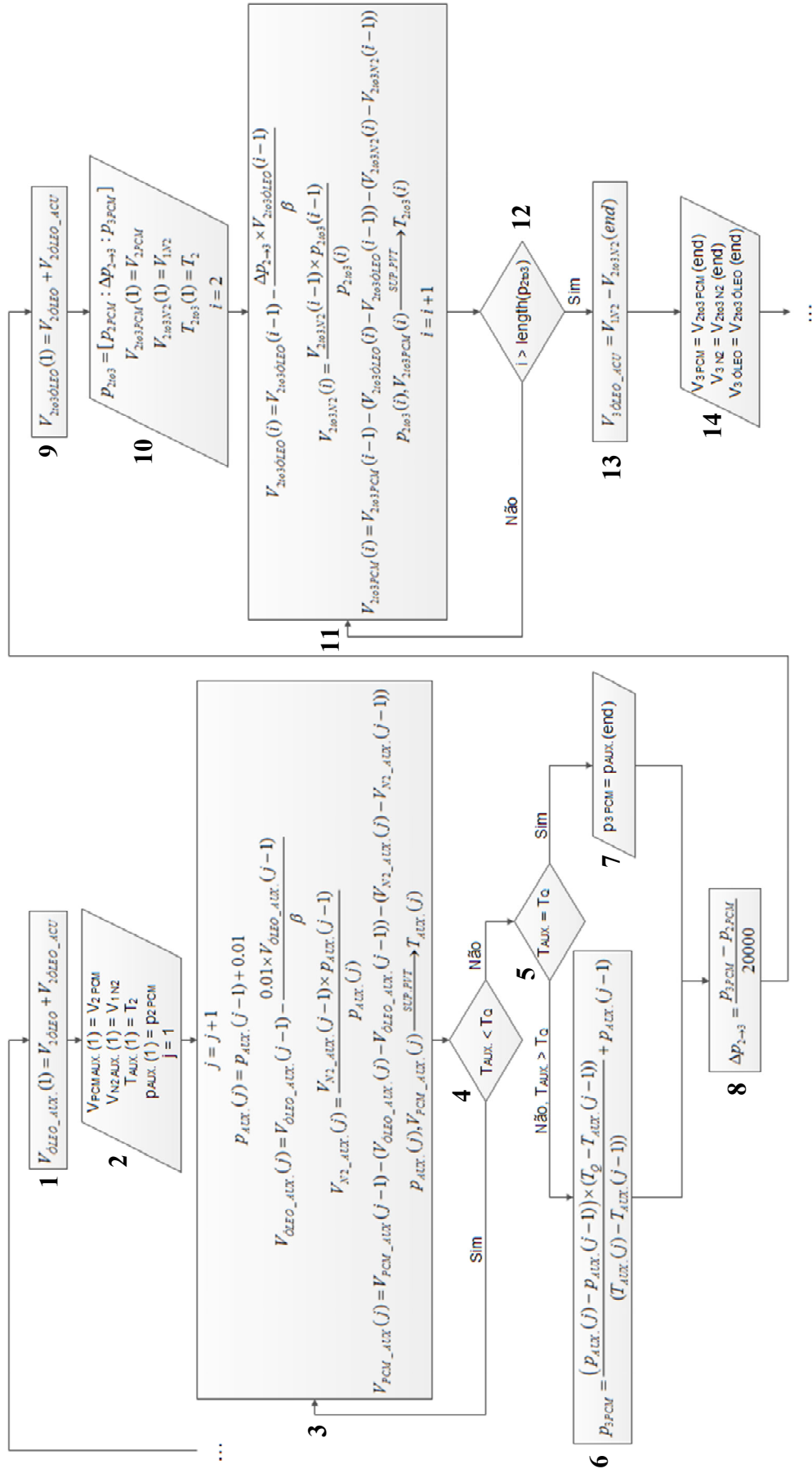


Figura 33 - Parte 2 de 3 do fluxograma do algoritmo da “Opção 2”, referente aos cálculos entre os pontos 2 e 3 do ciclo termodinâmico.

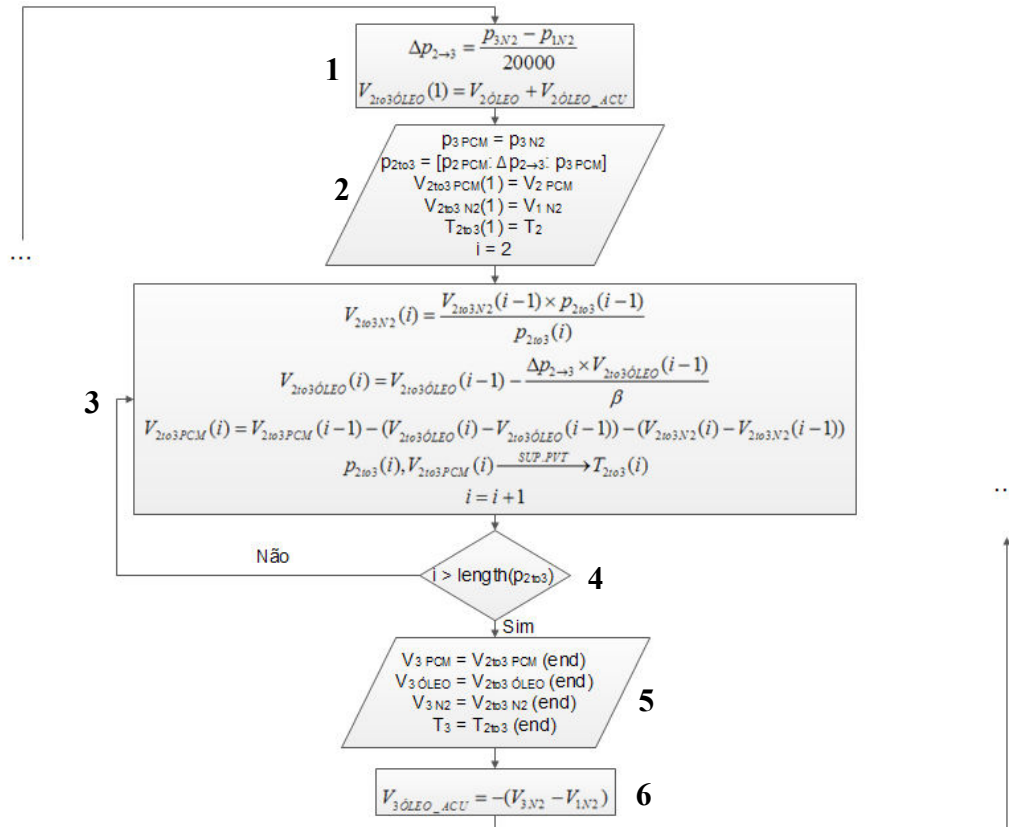


Figura 34 - Parte 2 de 3 do fluxograma do algoritmo da “Opção 3”, referente aos cálculos entre os pontos 2 e 3 do ciclo termodinâmico.

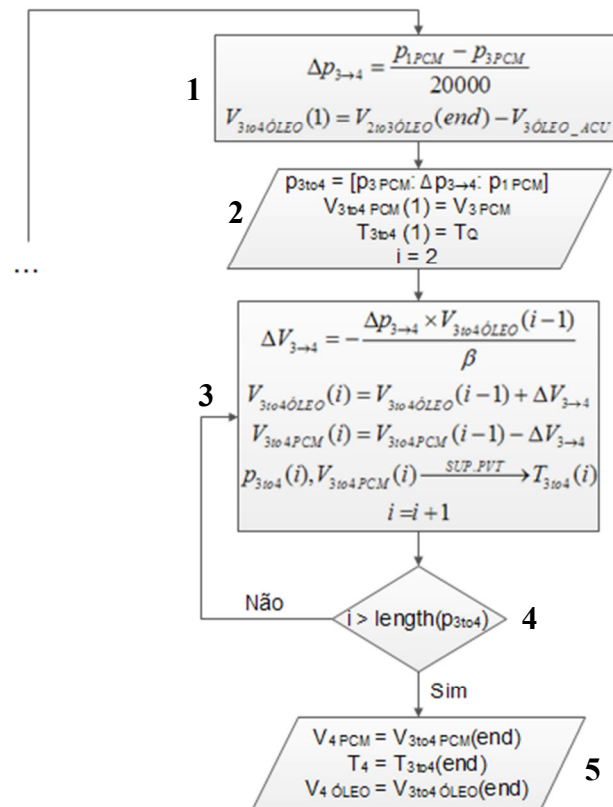


Figura 35 – Parte 3 de 3 dos fluxogramas dos algoritmos da “Opção 1”, “Opção 2” e “Opção 3”, referentes aos cálculos entre os pontos 3 e 4 do ciclo termodinâmico.

```

ESTADO DO PCM AO LONGO DO 1º CICLO

PONTO 1                                PONTO 3
Pressão: 1 [bar]                        Pressão: 83.2517 [bar]
Temperatura: 4 [°C]                    Temperatura: 26 [°C]
Volume: 1.2048 [L]                     Volume: 1.2654 [L]
Estado: Sólido                          Estado: Líquido

PONTO 2                                PONTO 4
Pressão: 80 [bar]                       Pressão: 1 [bar]
Temperatura: 13.8736 [°C]               Temperatura: 11.4832 [°C]
Volume: 1.2068 [L]                     Volume: 1.2639 [L]
Estado: Transição Líquido-Sólido       Estado: Transição Líquido-Sólido
-----

ESTADO DO ACUMULADOR NO 1º CICLO

Pressão inicial [bar]: 80
Pressão final [bar]: 83.2517
Volume de N2 inicial [L]: 1.5
Volume de N2 após compressão [L]: 1.4414
Volume de óleo inicial [L]: 0
Volume de óleo após compressão [L]: 0.058587
    
```

Figura 36 - *Output* do programa para o exemplo referido.

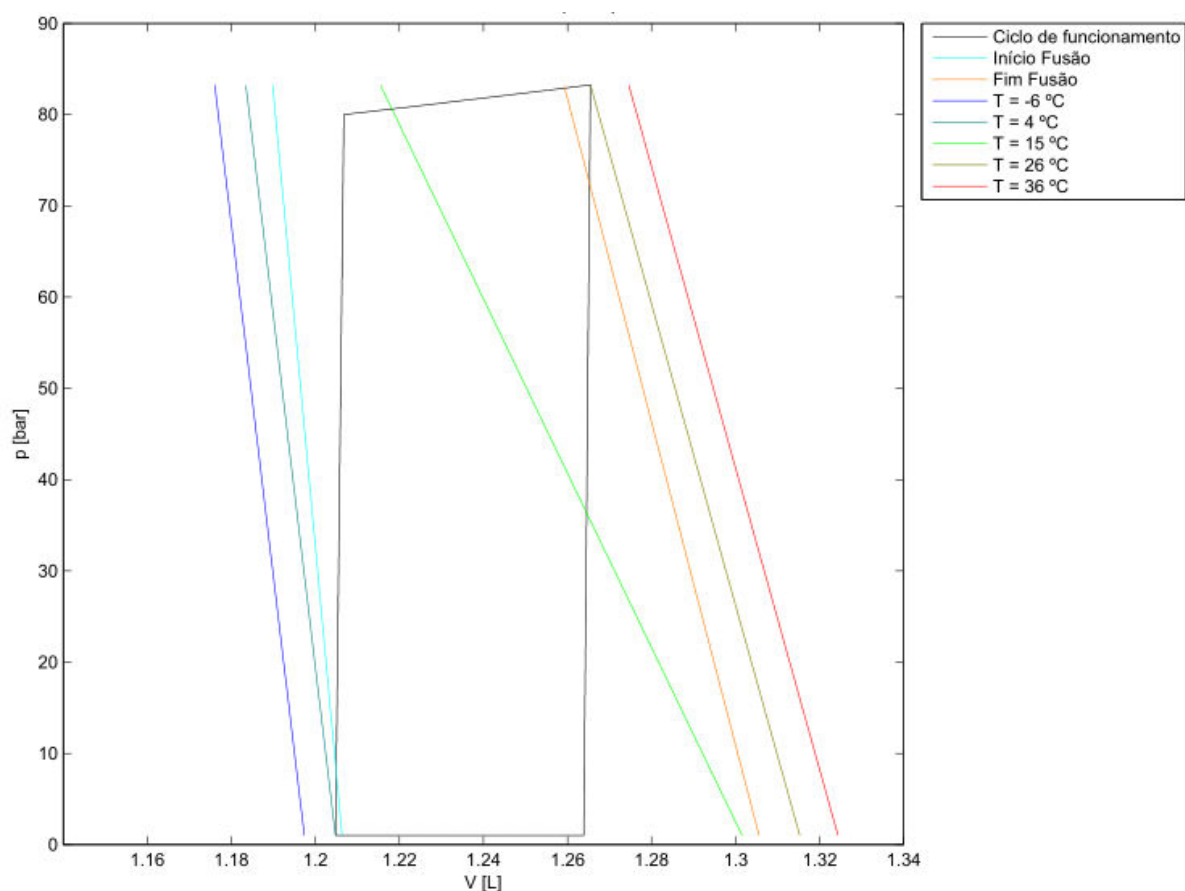


Figura 37 - Diagrama  $p$ - $V$  do ciclo termodinâmico simulado como exemplo.

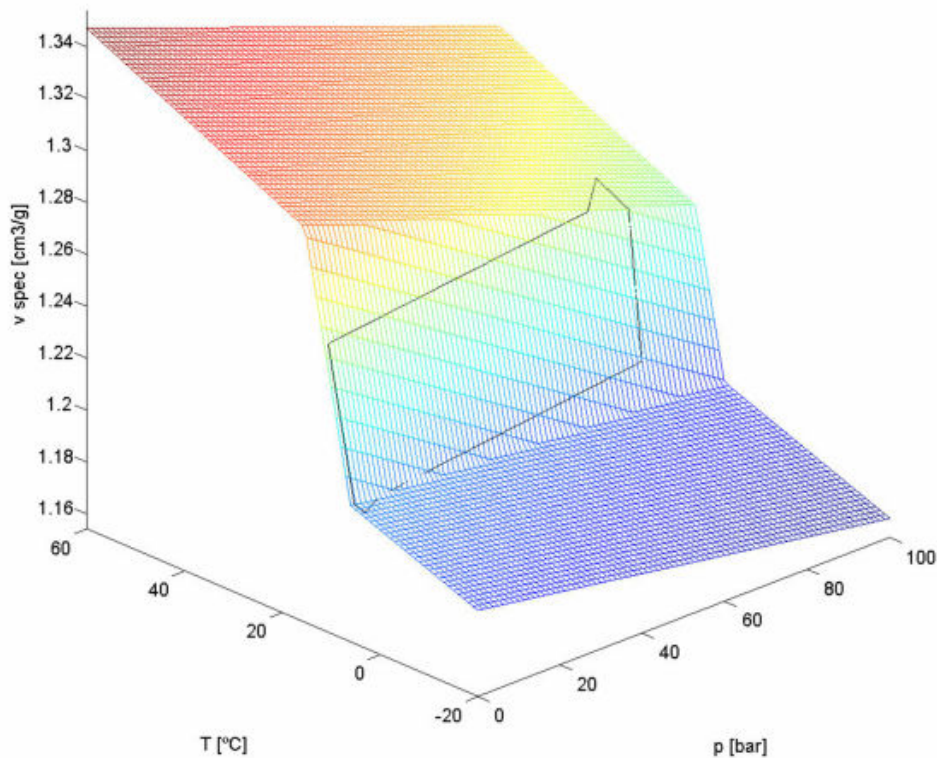


Figura 38 - Representação do ciclo termodinâmico na superfície *PVT* do PCM.

### 3.3 Determinação das trocas de calor e trabalho realizado pelo PCM

As trocas de calor e o trabalho feito pelo PCM durante o ciclo são importantes conhecer para determinar a energia que se pode armazenar no acumulador hidráulico e qual o rendimento do sistema. As grandezas em questão podem ser calculadas a partir do ciclo termodinâmico, sendo esta uma das principais razões que levou à necessidade de fazer a sua caracterização. Nesta secção do capítulo descreve-se o processo usado para determinar o calor e o trabalho em cada transição do ciclo e, posteriormente será explicado o algoritmo criado para implementar os cálculos aqui referidos.

Uma vez que os processos que ocorrem no sistema se dão dentro de um volume de controlo fechado, no qual não há massa a entrar nem a sair, o calor trocado no ciclo determina-se a partir da 1ª Lei da Termodinâmica, já enunciada na equação (13). Deste modo, é então necessário conhecer o trabalho realizado e a variação de energia interna que ocorre em cada transição para calcular o calor trocado correspondente. Para se saber qual o trabalho realizado em cada transição, determina-se a respetiva área do ciclo termodinâmico no seu diagrama  $p$ - $V$ . Por outro lado, a variação de energia interna que ocorre entre dois pontos do ciclo é algo mais complexo de calcular. Para o fazer, separou-se cada transição num processo a pressão constante (do ponto inicial até um ponto intermédio) seguido de um outro a volume constante (do ponto intermédio até ao ponto final), como elucida a Figura 39. O ponto intermédio usado neste procedimento está à pressão do ponto inicial e com o volume do ponto final. A sua temperatura determina-se com base nestes dados, a partir da superfície *PVT* do PCM.

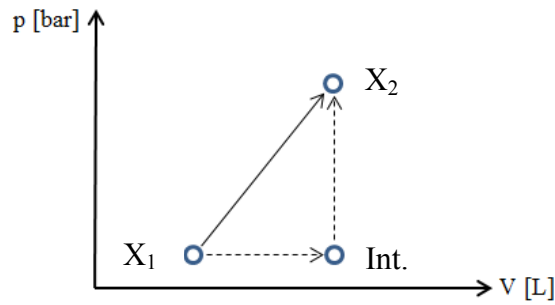


Figura 39 – Representação da transformação de uma transição entre dois estados num processo a pressão constante seguido de um outro a volume constante.

A separação das transições em dois processos fez-se com o objetivo de calcular a variação de energia interna recorrendo às equações (20), (21) e (22) <sup>[11]</sup>, como é de seguida explicado:

- Com o  $c_p$  da parafina e a diferença de temperatura entre o ponto intermédio e o inicial, pela equação (20) determina-se a variação de entalpia que ocorre no processo a pressão constante. Assumindo que no ponto inicial a entalpia é conhecida (tal como a energia interna), calcula-se o seu valor no ponto intermédio ( $p = p_{X1}$  e  $v = v_{X2}$ ), com o qual se determina a energia interna correspondente (equação (22));

- Depois, com o  $c_v$  (calor específico a volume constante) do PCM e a diferença de temperatura entre o ponto final e o intermédio, determina-se pela equação (21) a variação de energia interna que ocorre no processo a volume constante. Com o valor de  $u$  no ponto intermédio que se calculou no procedimento anterior, consegue-se então quantificá-la no ponto final.

$$c_p = \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_p \quad (20)$$

$$c_v = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_v \quad (21)$$

$$dh = du + p \times dv \quad (22)$$

Com a metodologia descrita fica-se então a conhecer a variação de energia interna que ocorre entre dois pontos do ciclo termodinâmico. Esta e o trabalho realizado entre os mesmos dois pontos permitem, pela 1ª Lei da Termodinâmica, determinar o calor trocado correspondente. Antes de se descrever o algoritmo que realiza estes cálculos falta apenas referir que os valores de  $c_v$  a utilizar na equação (21), se calculam com base no  $c_p$ ,  $(\partial v / \partial T)_p$  e  $(\partial v / \partial p)_T$  de cada fase do PCM, pelo conjunto de equações (23) <sup>[11]</sup>, em que  $\beta$  é o coeficiente de expansão térmica e  $K$  o coeficiente de compressibilidade.

$$\begin{aligned}
 c_p - c_v &= \frac{\beta^2 \times T \times v}{\kappa} \\
 \beta &= \frac{1}{v} \times \frac{\partial v}{\partial T} \\
 \kappa &= -\frac{1}{v} \times \frac{\partial v}{\partial p}
 \end{aligned} \tag{23}$$

### 3.4 Algoritmo para determinação do trabalho e calor trocado no ciclo termodinâmico

Para determinar o trabalho e as trocas de calor do ciclo termodinâmico também se criou um algoritmo para implementar em MATLAB, cujo fluxograma está representado na Figura 41. Os cálculos realizados por este fazem-se segundo a metodologia descrita anteriormente com os dados *PVT* do PCM criados no algoritmo para determinação do ciclo termodinâmico. Para reduzir o número de operações, as etapas para determinar a variação de energia interna, como representado na Figura 39, podem-se resumir à equação (24). Nesta,  $c_{p\_X1}$  é o valor do  $c_p$  na fase em que o PCM inicia a transição e  $c_{v(int. \rightarrow X2)}$  é a média do  $c_v$  no ponto intermédio e final.

$$\begin{aligned}
 \Delta U_{X1 \rightarrow X2} &= p_{X1} \cdot (V_{X1} - V_{X2}) + c_{p\_X1} \cdot (T_{int.} - T_{X1}) + c_{v(int. \rightarrow X2)} \cdot (T_{X2} - T_{int.}) \\
 c_{v(int. \rightarrow X2)} &= \frac{c_{v\_int.} + c_{v\_X2}}{2}
 \end{aligned} \tag{24}$$

Aproveitando o facto de existir grande quantidade de informação entre cada dois pontos notáveis do ciclo, os procedimentos deste algoritmo fazem-se também incrementalmente. Assim facilitou-se a determinação da área do ciclo por integração numérica (utilizando a regra dos trapézios) e, mais importante que isso, fez-se variar o  $c_p$  e o  $c_v$  com as mudanças de volume, temperatura e de fase do PCM, de modo a obter-se resultados mais precisos para a variação de energia interna. Desenvolveu-se ainda um outro algoritmo (auxiliar ao que é aqui abordado) para determinar as propriedades *PVT* do PCM quando este muda de fase e garantir assim que existe um passo dos incrementos em que se altera o valor do  $c_p$  devido à ocorrência deste fenómeno (ver Figura 40). Este algoritmo adicional não será abordado com detalhe nesta dissertação porque não traduz qualquer fenómeno que ocorra no sistema.

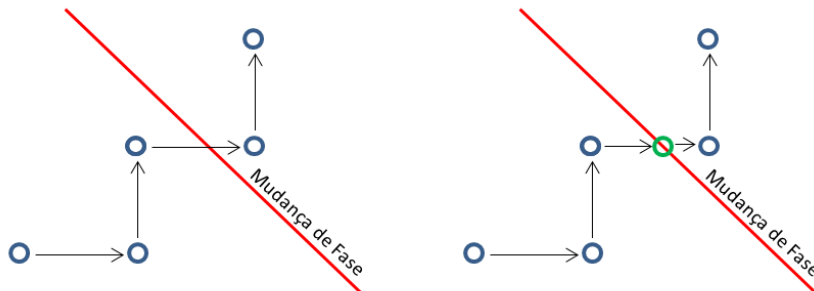


Figura 40 – Novo ponto a considerar nas iterações (em cima da mudança de fase) para se fazer uma variação do  $c_p$  mais correta.



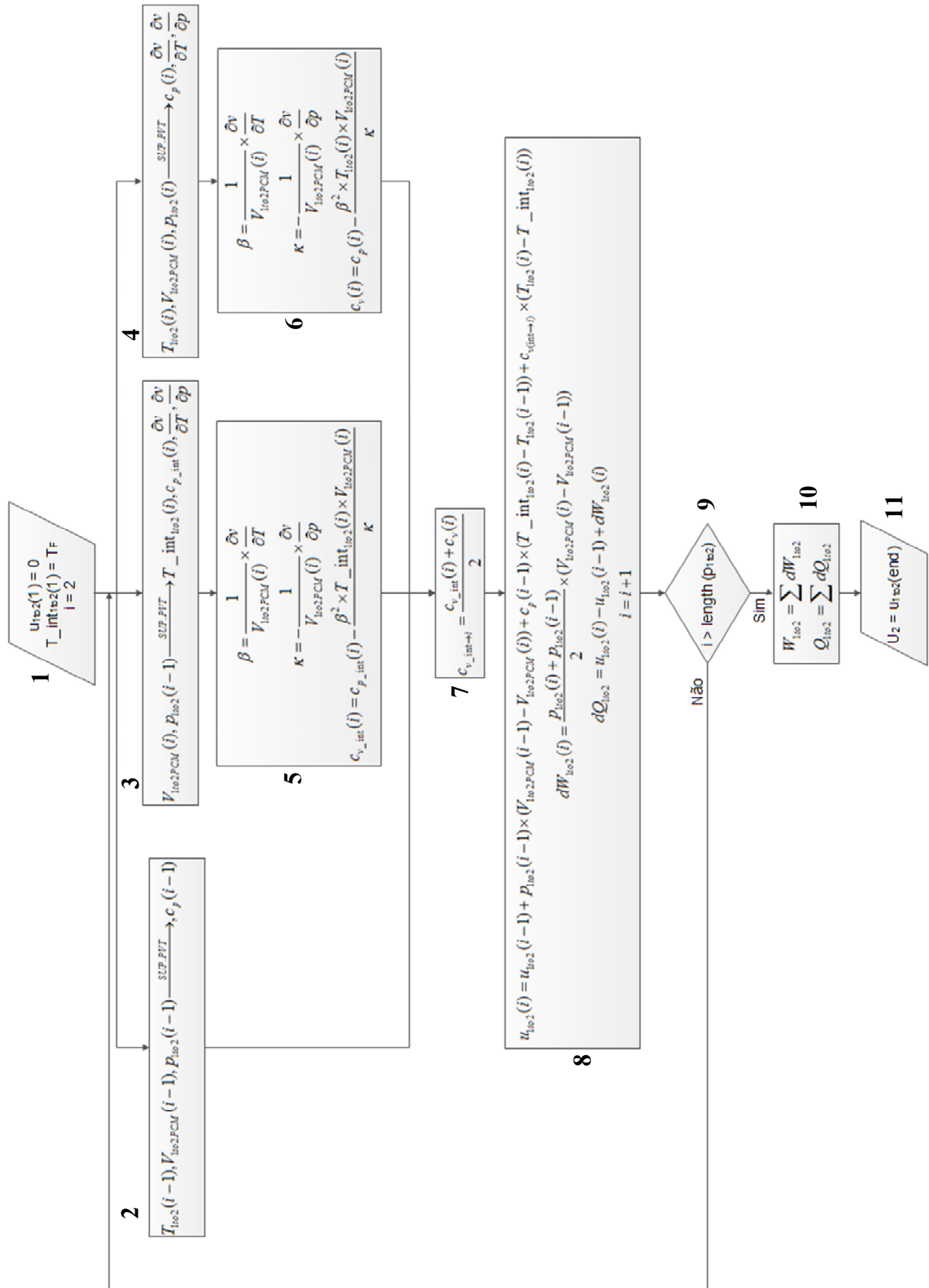


Figura 41 – Fluxograma para cálculo do trabalho e calor trocado em cada transição do ciclo termodinâmico.



A estratégia adotada para calcular as trocas de calor entre dois pontos notáveis do ciclo pode-se utilizar em  $1 \rightarrow 2$ ,  $2 \rightarrow 3$  e  $3 \rightarrow 4$  pois tem como fundamento o incremento de pressão. Deste modo, os procedimentos do algoritmo a utilizar em cada uma destas transições são os mesmos, e por esta razão apenas se descreve o fluxograma da Figura 41, correspondente à transição  $1 \rightarrow 2$ . Porém, há que referir que as condições iniciais impostas no bloco 1 do fluxograma são diferentes para cada um destes casos: de  $1 \rightarrow 2$  a energia interna inicial convencionou-se como nula (o que não acarreta qualquer problema porque o que se tem de conhecer, para determinar as trocas de calor, é a sua variação) e a primeira posição do vetor de temperaturas intermédias é ocupada com o valor da temperatura da fonte fria; de  $2 \rightarrow 3$  a energia interna inicial é  $U_2$  e a primeira posição do vetor de temperaturas intermédias é preenchida com a temperatura  $T_2$ ; de  $3 \rightarrow 4$  a energia interna inicial é  $U_3$  e a primeira posição do vetor de temperaturas intermédias é preenchida com a temperatura  $T_3$ . Antes de se proceder à descrição do fluxograma, apenas referir que de  $4 \rightarrow 1$ , por não haver variação de pressão, a metodologia para determinar o calor libertado tem de ser diferente, e é explicada depois de se abordar o fluxograma da Figura 41.

Posto isto, após se definirem as condições iniciais no bloco 1 do fluxograma, entra-se num *loop* (formado pelos blocos 2 a 9) que termina quando são percorridas todas as posições do vetor  $p_{1to2}$ . Com base nas propriedades  $PVT$  do ponto inicial, intermédio e final da etapa em marcha, a partir da superfície do PCM determina-se qual a fase em que se encontra cada um destes (blocos 2, 3 e 4, respetivamente). Consoante um ponto se encontre na fase sólida, líquida ou de transição, o algoritmo atribui-lhe o correspondente valor de  $c_p$ ,  $(\partial v / \partial T)_p$  e  $(\partial v / \partial p)_T$ . Com estes dados, nos blocos 5 e 6 calcula-se o  $c_v$  do ponto intermédio e final para depois, no bloco 7, se determinar o seu valor médio. Posto isto, no bloco 8 calcula-se a energia interna correspondente à pressão  $i$  do vetor  $p_{1to2}$ , utilizando a equação (24). Também nesse bloco, pela equação (25) determina-se o trabalho realizado entre os dois pontos da etapa em questão do *loop* e com estes dois resultados, pela 1ª Lei da Termodinâmica, obtém-se o calor trocado correspondente. Terminados os cálculos do anel fechado, no bloco 10 do fluxograma determinam-se os somatórios do trabalho e do calor trocado, e obtém-se assim os seus valores totais para a transição  $1 \rightarrow 2$ . Para concluir, no bloco 11 define-se a variável  $U_2$ , correspondente ao último valor de energia interna calculado, para se utilizar nas condições iniciais dos procedimentos da transição  $2 \rightarrow 3$ .

$$dw_{x1 \rightarrow x2} = \frac{p_{1to2}(i) + p_{1to2}(i-1)}{2} \times (v_{1to2PCM}(i) - v_{1to2}(i-1)) \quad (25)$$

Após terminados os cálculos da transição  $3 \rightarrow 4$ , ficam-se a conhecer os valores de energia interna em todos os pontos do ciclo termodinâmico. Assim sendo, a variação desta propriedade no processo que leva o ciclo de 4 para 1 pode ser determinada. Além disso, como este é um processo isobárico, não há necessidade de se calcular o trabalho que é feito por integração numérica, usando-se para isso a equação (26) <sup>[11]</sup>.

$$w = - \int_{v_{4PCM}}^{v_{1PCM}} p \cdot dv \xrightarrow{p=C^{nte.}} w = -p \int_{v_{4PCM}}^{v_{1PCM}} dv \quad (26)$$

$$w = -p \times [v_{1PCM} - v_{4PCM}]$$

Posto isto, na Figura 42 pode-se observar o *output* do algoritmo após ser implementado em MATLAB, para uma simulação similar à apresentada na secção 3.2. No final das simulações o utilizador toma então conhecimento da energia interna em cada ponto do ciclo, do calor absorvido e rejeitado, do trabalho feito pelo ciclo e que efetivamente se armazena no acumulador, e por último, do rendimento do sistema, definido na equação (27).

```

ENERGIA INTERNA
U1 [J] = 0
U2 [J] = 157186.0247
U3 [J] = 297027.6073
U4 [J] = 130518.9995

CALOR
Q in [J] = 297514.4225
Q out [J] = -297040.1975
Q in - Q out [J] = 474.2251

TRABALHO
W total do ciclo [J] = 474.2251
W sobre o acumulador [J] = 472.8958

RENDIMENTO
Rendimento [W_acumulador/Q_in] [%] = 0.1594

```

Figura 42 - *Output* do programa para cálculo dos calores trocados e trabalho realizado pelo ciclo termodinâmico.

$$\eta_{Sistema} = \frac{W_{acumulador}}{Q_{in}} \quad (27)$$

### 3.5 Simulações e análise de resultados

Uma vez criadas as ferramentas necessárias para analisar o ciclo termodinâmico, fizeram-se várias simulações com o objetivo de se encontrar um conjunto de condições de funcionamento viável, isto é, mantendo as pressões e volumes dentro de uma gama de valores aceitável, produzindo uma quantidade de trabalho razoável e com bom rendimento (quando comparado com o de Carnot). Para isso realizaram-se dois conjuntos de ensaios com vista a definir os parâmetros do acumulador (ensaios do tipo A) e do óleo (ensaios do tipo B), para 1 kg de PCM à pressão inicial de 1 bar e temperaturas da fonte quente e fria, 26 e 4 °C, respetivamente.

Numa primeira fase fizeram-se os ensaios do tipo A com os valores apresentados na Tabela 21 e, para cada par de condições de funcionamento do acumulador ( $p_{I\ N2}$ ,  $V_{I\ N2}$ ), calculou-se o trabalho produzido pelo ciclo, a energia armazenada, o calor que é necessário absorver e o rendimento do sistema, definido anteriormente na equação (27). Após analisar estes quatro resultados para cada ensaio, selecionou-se um valor para a pré-carga do acumulador (80 bar) e para o seu volume inicial (1.5 L). Depois realizaram-se os ensaios do tipo B com os valores apresentados na Tabela 21 e, para os pares de condições de funcionamento do óleo ( $V_{I\ ÓLEO}$ ,  $\beta_{ÓLEO}$ ), calcularam-se os mesmos parâmetros do ciclo. A análise destes levou à escolha do volume inicial de óleo ( $0.2 \times V_{I\ PCM}$ ) e do seu  $\beta$  (10000 bar).

Os resultados do primeiro e segundo conjunto de ensaios encontram-se da Figura 43 à Figura 46 e da Figura 47 à Figura 50, respetivamente.

Tabela 21 - Parâmetros fixos, variados e avaliados em cada tipo de ensaios.

	<i>Ensaio do tipo A</i>	<i>Ensaio do tipo B</i>
<b>Parâmetros fixos</b>	$m_{PCM} = 1 \text{ kg}; p_{1PCM} = 1 \text{ bar}$ $V_{1\text{ÓLEO}} = 1 \text{ L}; \beta_{\text{ÓLEO}} = 10000 \text{ bar}$ $T_F = 4 \text{ °C}; T_Q = 26 \text{ °C}$	$m_{PCM} = 1 \text{ kg}; p_{1PCM} = 1 \text{ bar}$ $p_{1N2} = 80 \text{ bar}; V_{1N2} = 1.5 \text{ L}$ $T_F = 4 \text{ °C}; T_Q = 26 \text{ °C}$
<b>Parâmetros variados</b>	$p_{1N2} = [1 \ 2.5 \ 5 \ 10 \ 20 \ 40 \ 60 \ 80 \ 120] \text{ bar}$ $V_{1N2} = [0.1 \ 0.25 \ 0.5 \ 1 \ 1.5 \ 2 \ 2.5 \ 3 \ 4 \ 5] \text{ L}$	$V_{1\text{ÓLEO}}/V_{1PCM} = [0.2 \ 0.5 \ 1 \ 1.5 \ 2]$ $\beta_{\text{ÓLEO}} = [8000: 1000: 12000] \text{ bar}$
<b>Parâmetros avaliados</b>	$W_{\text{Ciclo}}, W_{\text{Acumulador}}, Q_{in} \text{ e } \eta_{\text{Sistema}}$	

O aumento da pré-carga do acumulador faz com que a temperatura do PCM no ponto 2 do ciclo esteja mais próxima da temperatura da fonte quente (ponto 3). Com isto, o trabalho realizado de 1→2 é necessariamente maior mas, o de 2→3, apenas cresce até um determinado valor, a partir do qual depois diminui. Para melhor compreender esta situação observe-se novamente a Figura 37, onde a geometria da área do ciclo abaixo da transição 2→3 (correspondente ao trabalho realizado na mesma) se aproxima à de um trapézio com as bases dispostas na vertical. À medida que os valores de pré-carga do acumulador são mais elevados, as suas bases ficam maiores mas a altura diminui. No caso em que a pré-carga é nula, o trapézio reduz-se a um triângulo e a sua área fica bastante reduzida. Isto leva a concluir que existe então um valor deste parâmetro do acumulador que maximize a área em questão ou, por outras palavras, o trabalho do ciclo na transição 2→3.

Posto isto, na Figura 43 apresenta-se o trabalho total do ciclo em função de diferentes condições de funcionamento do acumulador e, tal como esperado, verifica-se que este aumenta até uma determinada pré-carga, 80 bar, e depois diminui. Nesta também se pode observar que quanto maior é o volume inicial do acumulador, maior é o trabalho do ciclo, embora a partir de 1 L, a influência do aumento deste parâmetro seja quase insignificante e cada vez menor. Uma menor produção de trabalho quando o volume inicial do acumulador é mais pequeno deve-se ao facto de, nessa situação, uma ligeira variação do volume de PCM provocar um grande aumento de pressão e consequentemente de temperatura. Deste modo, em 2→3 atinge-se a temperatura da fonte quente com pouca variação volumétrica, o que significa realização de pouco trabalho. Por outro lado, a pequena diferença que existe na produção de trabalho para volumes iniciais do acumulador superiores a 1 L, acontece porque, nesses casos, o PCM expande-se sempre perto do seu limite possível para as condições de funcionamento impostas e, portanto, produz quase o máximo de energia atingível.

As justificações apresentadas para os resultados da Figura 43 também se aplicam à Figura 44, pois esta apenas se refere ao trabalho no acumulador, ou seja, à transição 2→3. Assim sendo, com base nestas duas figuras, conclui-se que para as condições de funcionamento pretendidas, a pré-carga do acumulador deve ser 80 bar e o seu volume inicial pouca

influência tem, desde que seja superior a 1 L. Escolheu-se então que este seria de 1.5 L para ocupar um volume semelhante ao do PCM no seu estado inicial ( $V_{I\text{ PCM}} = 1.2048\text{ L}$ ).

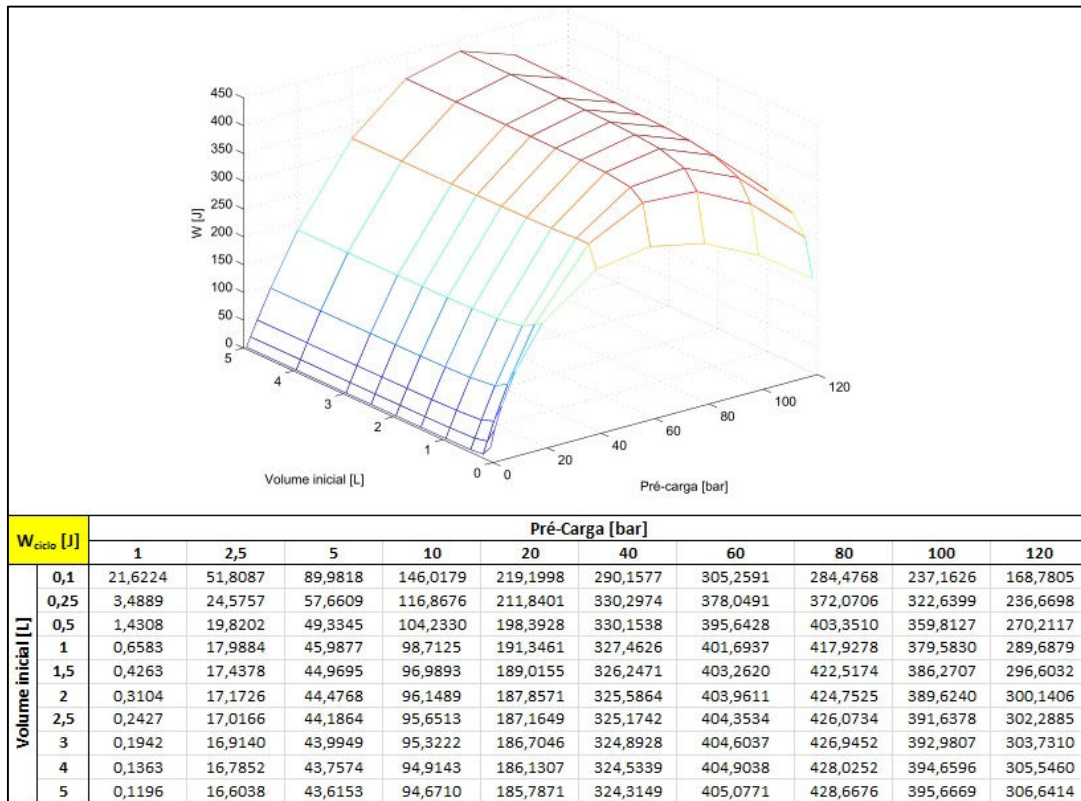


Figura 43 - Trabalho do ciclo em função da pré-carga e volume inicial do acumulador.

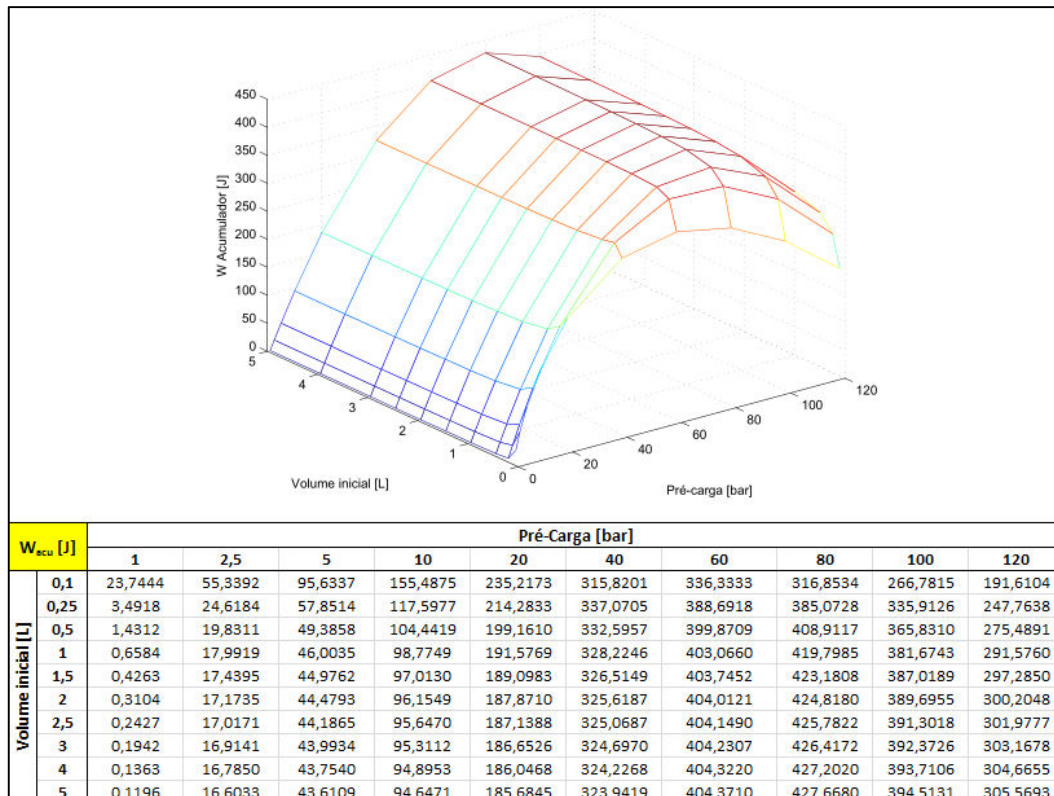


Figura 44 - Trabalho exercido sobre o acumulador em função da pré-carga e volume inicial do acumulador.

Analizando agora a Figura 45, constata-se que o calor absorvido pelo sistema apenas varia significativamente com o volume inicial do acumulador quando este é muito reduzido. Isto acontece pois, quanto menor é o volume de gás mais acrescida é a dificuldade em comprimi-lo e levar a temperatura do sistema até à da fonte quente. Para isso é então necessário absorver mais calor e atingem-se pressões mais altas. Conclui-se então que a pressão e o calor absorvido estão relacionados, o que justifica o facto de uma pré-carga maior requerer mais absorção de calor.

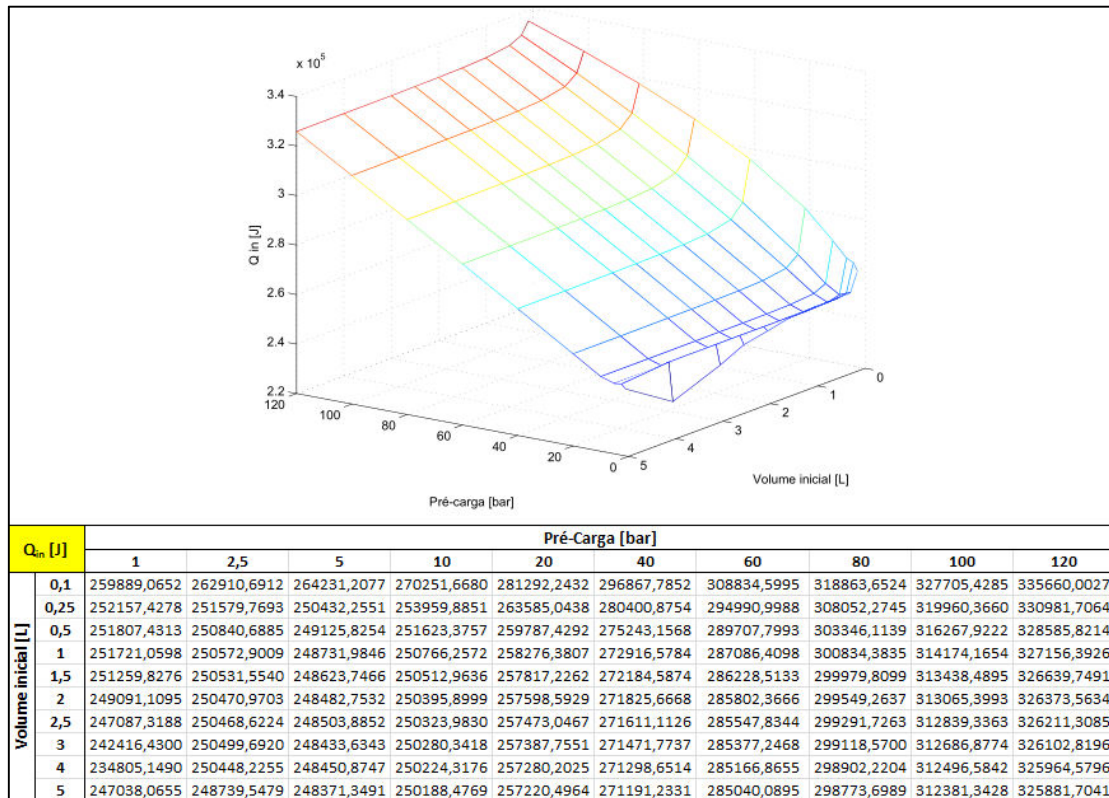


Figura 45 - Calor absorvido em função da pré-carga e volume inicial do acumulador.

Posto isto, na Figura 46 está representado o rendimento do sistema, definido na equação (27), em função dos parâmetros do acumulador, isto é, a razão entre a energia que se armazena neste durante o ciclo e a que se absorve. O rácio apresentado é mais interessante de conhecer do que o rendimento do ciclo, definido na equação (28), porque este último também tem em conta o trabalho que o PCM exerce sobre o óleo nas transições 1→2 e 3→4, o qual não pode ser aproveitado. Nas condições escolhidas para o acumulador,  $p_{I\ N2} = 80$  bar e  $V_{I\ N2} = 1.5$  L, o rendimento do sistema é 0.141%. O valor obtido é tão baixo quando comparado com o rendimento de Carnot (7.3 %), porque as trocas de calor do ciclo dão-se enquanto a temperatura varia, ao contrário do que se pressupõe no ciclo de Carnot. Porém, no caso de um *thermal glider*, o facto de o rendimento ser tão baixo não é preocupante pois, a energia que este converte em trabalho é gratuita e existe em abundância. ( $p_{I\ N2}$ ,  $V_{I\ N2}$ )

$$\eta_{Ciclo} = \frac{W_{Ciclo}}{Q_{in}} \quad (28)$$



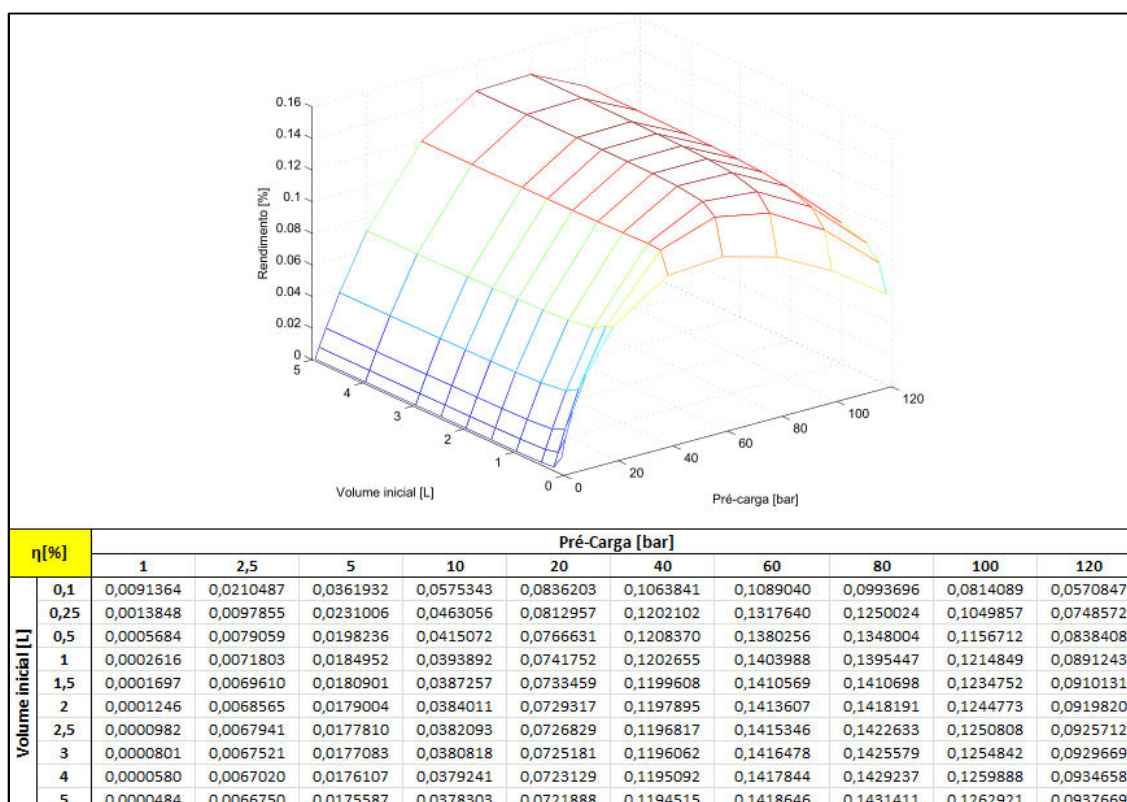


Figura 46 - Rendimento do sistema em função da pré-carga e volume inicial do acumulador.

Uma vez caracterizado o acumulador, com o conjunto de ensaios do tipo B procuraram-se valores para as variáveis do sistema relativas ao circuito hidráulico, isto é, o volume inicial de óleo em coexistência com o PCM na câmara e o seu módulo de compressibilidade. Antes de se prosseguir para a análise dos resultados obtidos, apenas referir que se avaliou a razão entre o volume de óleo e o de PCM na câmara e não valores concretos do volume óleo.

Observando a Figura 47, conclui-se que o trabalho do ciclo é maior para pequenos volumes de óleo e grandes coeficientes de compressibilidade. A variação destas duas propriedades neste sentido corresponde a um aumento da rigidez do óleo. Este sendo mais rígido sofre menores variações volumétricas quando sujeito a diferenciais de pressão, o que resulta numa maior produção de trabalho porque se passa a despende menos energia do ciclo para o comprimir/descomprimir em cada transição. Pelas mesmas razões, na Figura 48 observa-se que o trabalho sobre o acumulador também aumenta.

Na Figura 49 observa-se que o calor absorvido é menor quanto mais rígido é o óleo. Nessas condições, a expansão da parafina fica mais dificultada e a absorção de calor faz com que a pressão aumente mais abruptamente. Portanto, passa a ser necessário recolher menos energia em 1→2 para se atingir a pré-carga do acumulador, e em 2→3 para se atingir a temperatura da fonte quente, pois o aumento desta propriedade está relacionado com o aumento de pressão.

Por último, na Figura 50, está representado o rendimento do sistema em função dos parâmetros do óleo. Tal como era de esperar, pelas explicações anteriores, este é máximo para menores volumes de óleo e maiores coeficientes de compressibilidade. Posto isto, para concluir a caracterização do sistema, definiu-se que o coeficiente de compressibilidade do óleo seria de 10000 bar, um valor comum para óleos hidráulicos, e a razão entre o seu volume inicial e o do PCM seria de 0.2. Deste modo assegura-se a utilização de um pequeno volume

de óleo e que a parafina ao expandir-se não o expulsa na totalidade da câmara (a sua expansão é na ordem dos 10%). Caso isso acontecesse, a expansão do PCM poderia ficar limitada pelo volume onde está contido e assim não se aproveitaria todo o trabalho que este consegue produzir.

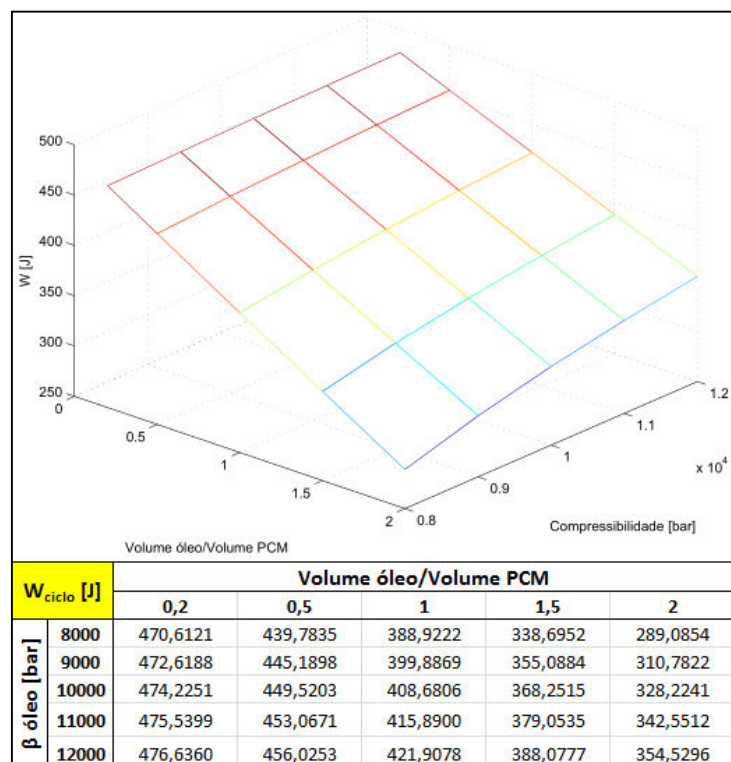


Figura 47 – Trabalho do ciclo em função do volume e do módulo de compressibilidade do óleo.

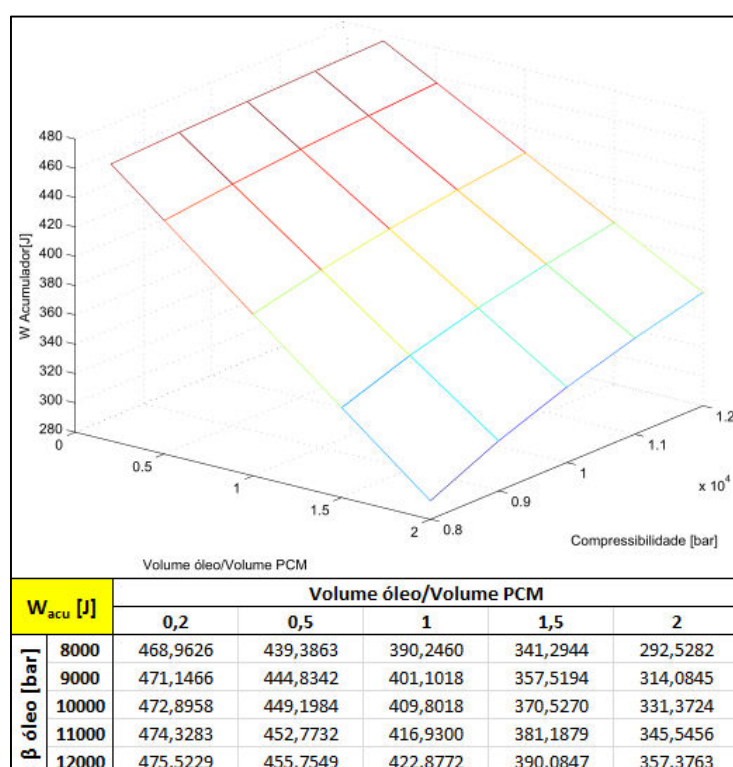


Figura 48 - Trabalho exercido sobre o acumulador em função do volume inicial e do coeficiente de compressibilidade do óleo.

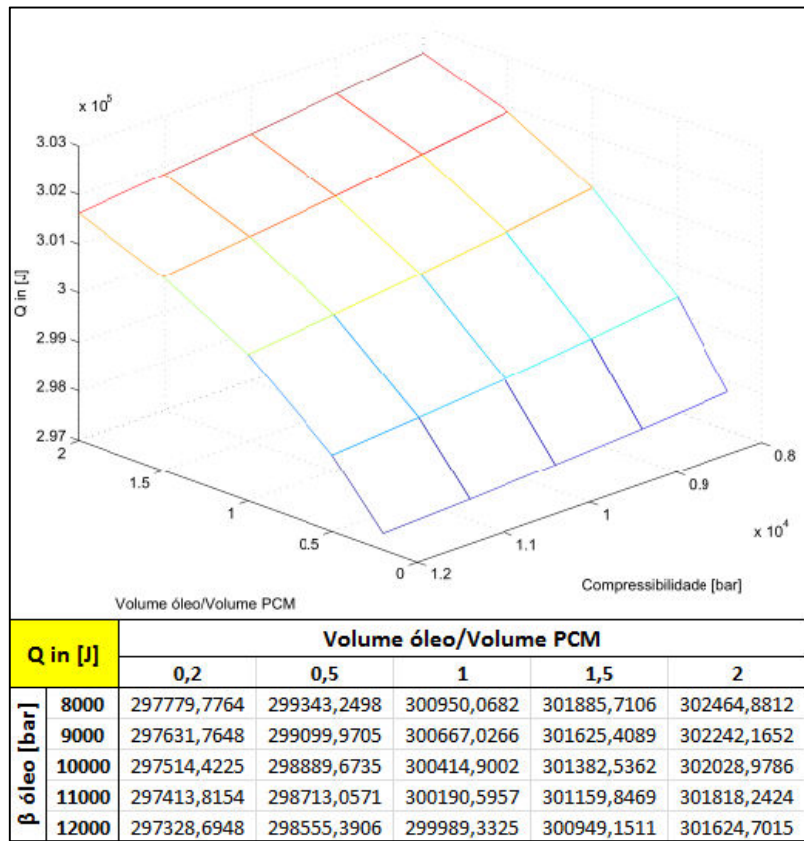


Figura 49 - Calor absorvido em função do volume inicial e do módulo de compressibilidade do óleo.

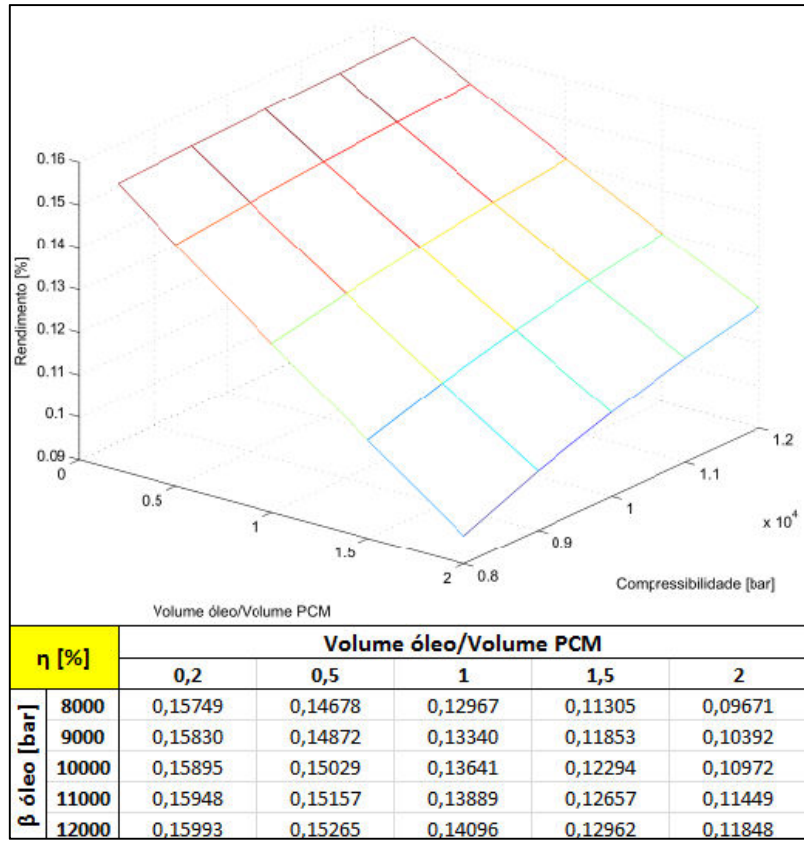


Figura 50 - Rendimento em função do volume inicial e do módulo de compressibilidade do óleo.



Para concluir este estudo compararam-se os resultados obtidos aos de outra investigação. Em “*Application and Improvement of the Interlayer Thermal Engine Powered by Ocean Thermal Energy in an Underwater Glider*”<sup>[12]</sup> propõe-se uma configuração para a bomba volumétrica de um *thermal glider* que melhore a taxa de transferência de calor, e na realização desse estudo utilizaram-se 5 L de n-Pentadecane a funcionar entre 10 e 24 °C. Nessas condições de funcionamento, os autores afirmam que o calor absorvido é 679.37 kJ e o rendimento do sistema é 0.74%. No sistema estudado nesta dissertação, para 1L de PCM a funcionar entre 4 e 26 °C estes valores foram 297.514 kJ e 0.159%, respetivamente.

Comparando os resultados referidos constata-se que o calor absorvido no estudo mencionado é cerca de 2.3 vezes maior do que o determinado nesta dissertação, quando, pela razão de volumes deveria ser aproximadamente 4. No entanto, os valores de calor absorvido em ambos os estudos são da mesma ordem de grandeza e existe um conjunto de fatores que podem justificar a diferença que se verifica. Por um lado, para calcular o calor absorvido os autores do artigo fizeram simplificações e utilizaram a equação (29)<sup>[12]</sup>, na qual  $c$  é o calor específico da parafina,  $m$  a massa,  $\Delta T$  a diferença de temperaturas no processo e  $\Delta w$  o calor latente de fusão. Além disto consideraram que as propriedades termodinâmicas da parafina não dependem da fase em que está, e têm os seguintes valores:  $c = 1.89$  kJ/(kg. °C),  $\rho_{n-Pentadecane} = 0.77$  kg/L e  $\Delta w = 150$  kJ/kg. Por outro lado, a superfície do PCM considerada nesta dissertação foi estimada e não é portanto real. Posto isto, existem fatores de ambas as partes que podem justificar a diferença de calor absorvido que se verifica. Quanto ao rendimento do sistema, concluiu-se que os valores obtido nesta dissertação e no artigo referido são relativamente próximos e da mesma ordem de grandeza, o que é positivo para validar o trabalho desenvolvido.

$$W = c \times m \times \Delta T + \Delta w \times m \quad (29)$$



## 4 Conclusões

O principal objetivo deste trabalho foi determinar o ciclo termodinâmico de um gerador hidráulico acionado termicamente, que permitisse analisar o seu desempenho (energia acumulada, calor absorvido e rendimento) em função dos vários parâmetros do sistema que o influenciam: massa e pressão inicial do PCM; pré-carga e volume inicial do acumulador; volume inicial de óleo em coexistência com o PCM na câmara e o seu módulo de compressibilidade; temperatura das fontes quente e fria.

Numa primeira fase do trabalho, pesquisou-se a parafina mais adequada para utilizar em *thermal gliders* que funcionam nas zonas do Oceano próximas do equador. Optou-se pelo n-Pentadecane, mas no entanto não se encontraram dados relativos às suas propriedades *PVT*. Uma vez que estes eram indispensáveis, procurou-se saber se era possível estimarem-se os seus valores para um material hipotético, bastante semelhante ao pretendido. Para isso analisaram-se os dados em questão relativos a outras parafinas com diferentes intervalos de fusão, e empiricamente concluiu-se que as suas superfícies *PVT* são bastante semelhantes, a menos de fatores de escala e translações no espaço. Também se constatou que nas superfícies a zona correspondente a cada fase aproxima-se a um plano na maior parte do domínio *PVT*.

Para verificar estas assunções fez-se depois uma análise mais detalhada dos mesmos dados. Desta concluiu-se que de facto as zonas das superfícies correspondentes às diferentes fases das parafinas se aproximam a planos pois, em cada uma delas conseguem-se reproduzir com boa precisão as derivadas  $(\partial v/\partial T)_p$ ,  $(\partial v/\partial p)_T$  e  $(\partial T/\partial p)_v$  utilizando regressões lineares. Além disso, verificou-se que independentemente da fase  $(\partial v/\partial p)_T$  e  $(\partial T/\partial p)_v$  variam com a temperatura e com o volume, respetivamente, de modo idêntico em todas as parafinas. Por sua vez, a variação de  $(\partial v/\partial T)_p$  com a pressão apenas é similar em todo o domínio de pressões na fase líquida. Na fase sólida e de transição, isto apenas se verifica a partir de 120 e de 80 bar, respetivamente.

As conclusões apresentadas significam que parafinas com diferentes intervalos de fusão têm um comportamento muito semelhante, o que possibilitou interpolar os dados *PVT* para o PCM que funde no intervalo de temperaturas pretendido neste estudo, entre 9 a 11 °C. Por questões de simplificação a superfície desta parafina foi aproximada por três planos, o que não foge muito à realidade, como se referiu anteriormente.

Uma vez conhecidos os dados necessários do PCM definiu-se então o seu ciclo termodinâmico, formado por dois processos de absorção de calor e dois de cedência, entre 4 e

26 °C. Fazendo um paralelismo para o *thermal glider*, estes processos correspondem à sua travessia de subida (em que navega para águas mais quentes) e de descida (em que navega para águas mais frias), respetivamente. Como se definiu que o sistema ia ser projetado para funcionar nas zonas do Oceano próximas do equador, as temperaturas da fonte fria e quente do ciclo correspondem à temperatura da água nas profundezas e à superfície.

Deste modo, os processos de absorção de calor devem-se ao aumento da temperatura envolvente. No decorrer destes o PCM muda da fase sólida para a líquida e aumenta significativamente de volume, atuando sobre um circuito hidráulico. Com isso é comprimido o gás de um acumulador de membrana, onde fica assim armazenada a energia captada. Por outro lado, nos processos de cedência de calor, que se devem ao abaixamento da temperatura envolvente, o comportamento do PCM é oposto ao descrito, ou seja, transita da fase líquida para a sólida e contrai-se. Para não se perder a energia armazenada no acumulador, o óleo aspirado para compensar a redução volumétrica provém de um reservatório.

Posto isto, criaram-se várias rotinas em MATLAB para determinar o ciclo termodinâmico e avaliar o desempenho do sistema do gerador hidráulico acionado termicamente em função dos vários parâmetros que o influenciam. Após se fazerem várias simulações, nas quais se variaram as características do acumulador e do óleo para 1 kg de PCM à pressão inicial de 1 bar e as temperaturas das fontes já referidas, tiraram-se as conclusões que de seguida se apresentam para o modo como estes dois elementos do sistema afetam o seu desempenho.

A energia armazenada evolui parabolicamente com a pré-carga do acumulador e pode ser maximizada para cada valor do seu volume inicial. Por sua vez, quanto maior é o volume inicial do acumulador, mais energia se consegue acumular. No entanto este é um crescimento assintótico, o que significa que a partir de determinado valor deixa de compensar aumentar o volume porque o ganho de energia é bastante reduzido. Relativamente ao óleo do circuito hidráulico concluiu-se que quanto menor é o seu volume em coexistência na câmara com o PCM e maior é o módulo de compressibilidade, maior é a sua rigidez. Deste modo, menos trabalho é realizado na sua compressão e descompressão, o que permite acumular mais energia.

Verificou-se em quase toda a gama de valores para o volume inicial do acumulador que o calor que é necessário absorver no ciclo pouco difere. Exceção a esta regra foram os casos em que o volume é muito reduzido, nos quais a absorção de calor tende para infinito. No que toca à pré-carga do acumulador concluiu-se que quanto maior é o seu valor mais calor se tem de absorver. Relativamente ao óleo, constatou-se que o seu módulo de compressibilidade pouco influencia este parâmetro. Por outro lado, quanto maior é o seu volume em coexistência com o PCM, mais calor é necessário captar.

O rendimento do sistema definiu-se como sendo o quociente entre a energia acumulada e o calor absorvido. Deste modo, a sua variação com as propriedades do acumulador e do óleo tem um comportamento igual ao descrito para a energia acumulada.

Com base nestas conclusões e nos resultados das simulações caracterizou-se o sistema para as condições de funcionamento referidas. Assim sendo, para 1 kg de PCM o acumulador

deve ter uma pré-carga de 80 bar e um volume inicial de 1.5 L. Já o volume de óleo convém ser o menor possível, cerca de 20% do volume de PCM, e o seu módulo de compressibilidade deve rondar 10000 bar. Com o sistema definido desta maneira consegue-se acumular aproximadamente 483 J, absorvendo 297.514 kJ de calor. O rendimento do sistema é portanto 0.16%, um valor muito baixo. No entanto, recorde-se que o rendimento de Carnot para as temperaturas das fontes definidas é de apenas 7.3%. A diferença significativa entre este e o rendimento do sistema deve-se ao facto de as trocas de calor no sistema estudado ocorrerem enquanto a temperatura varia e não com esta constante.

Para concluir o trabalho desenvolvido compararam-se os resultados obtidos ao de um estudo que visava melhorar a taxa de transferência de calor numa bomba volumétrica de um *thermal glider*. Verificou-se que os resultados obtidos nesta dissertação para o rendimento do sistema e para o calor absorvido são da mesma ordem de grandeza dos que se apresentam no referido estudo, o que é positivo para a validação do trabalho aqui apresentado.

Posto isto, fica como sugestão para futuros trabalhos no âmbito da otimização de geradores hidráulicos acionados termicamente, estudar um modo de fazer as trocas de calor no ciclo termodinâmico a temperatura constante para maximizar o rendimento do sistema. Além disso propõe-se uma análise à dinâmica do ciclo para se conhecerem as potências em jogo, as áreas necessárias para transferência de calor, o material indicado para a câmara do PCM, entre outros aspetos.



## 5 Referências e Bibliografia

1. Qiaoling, K., M. Jie, and X. Dongying, *Numerical and experimental study of the phase change process for underwater glider propelled by ocean thermal energy*. Renewable Energy, 2010. **35**(4): p. 771-9.
2. Webb, D.C., P.J. Simonetti, and C.P. Jones, *SLOCUM: an underwater glider propelled by environmental energy*. IEEE Journal of Oceanic Engineering, 2001. **26**(4): p. 447-52.
3. Eriksen, C.C., et al., *Seaglider: a long-range autonomous underwater vehicle for oceanographic research*. IEEE Journal of Oceanic Engineering, 2001. **26**(4): p. 424-36.
4. Hai, Y. and M. Jie. *Experimental Study of Effects of Thermocline on the Performance of Underwater Glider's Thermal Engine*. in *2010 Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference (APPEEC 2010)*, 28-31 March 2010. 2010. Piscataway, NJ, USA: IEEE.
5. *Phase Change Material*. 07/03/2013 21/03/2013]; Available from: [http://en.wikipedia.org/wiki/Phase-change\\_material](http://en.wikipedia.org/wiki/Phase-change_material).
6. Mehling, H. and L.F. Cabeza, *Heat and cold storage with PCM*. 2008: Springer.
7. Yang, H. and J. Ma, *Optimization of displacement and gliding path and improvement of performance for an underwater thermal glider*. Journal of Hydrodynamics, 2010. **22**(5): p. 618-625.
8. Walsh, D. and P. Zoller, *Standard Pressure Volume Temperature Data for Polymers*. 1995: CRC Press.
9. Lamberg, P., R. Lehtiniemi, and A.-M. Henell, *Numerical and experimental investigation of melting and freezing processes in phase change material storage*. International Journal of Thermal Sciences, 2004. **43**(3): p. 277-287.
10. Bentilla, E.W., K.F. Sterrett, and L.E. Karre, *Research and development study on thermal control by use of fusible materials*, 1966, Northrop Corporation.
11. Zemansky, M. W. and Dittman, R. H, *Heat and Thermodynamics*. 1997, 7ª Edição, McGraw-Hill International Editions.
12. Hong-wei, Z., et al., *Application and Improvement of the Interlayer Thermal Engine Powered by Ocean Thermal Energy in an Underwater Glider*. IEEE, 2009.





**ANEXO A [8]: Tabelas e curvas *PVT* do Undecane, Tetradecane, Hexadecane, Tetracosane, Hexatriacotane e Tetretracotane**

**n-Undecane ( $C_{11}H_{24}$ ) ( $T_F = -26.5$  a  $-24.5$  °C)**

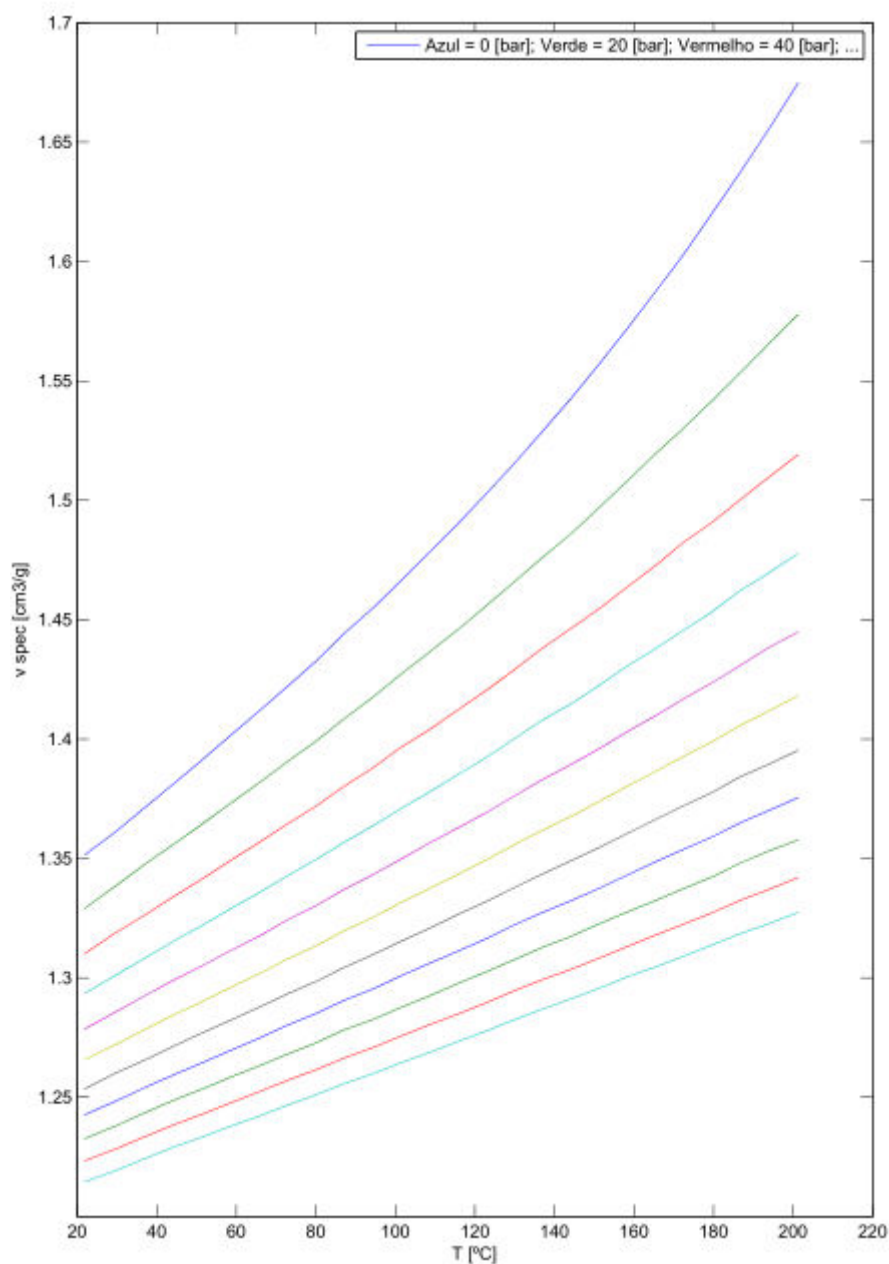


Figura 51 – Variação do volume específico em função da temperatura, para diferentes pressões, do n-Undecane.

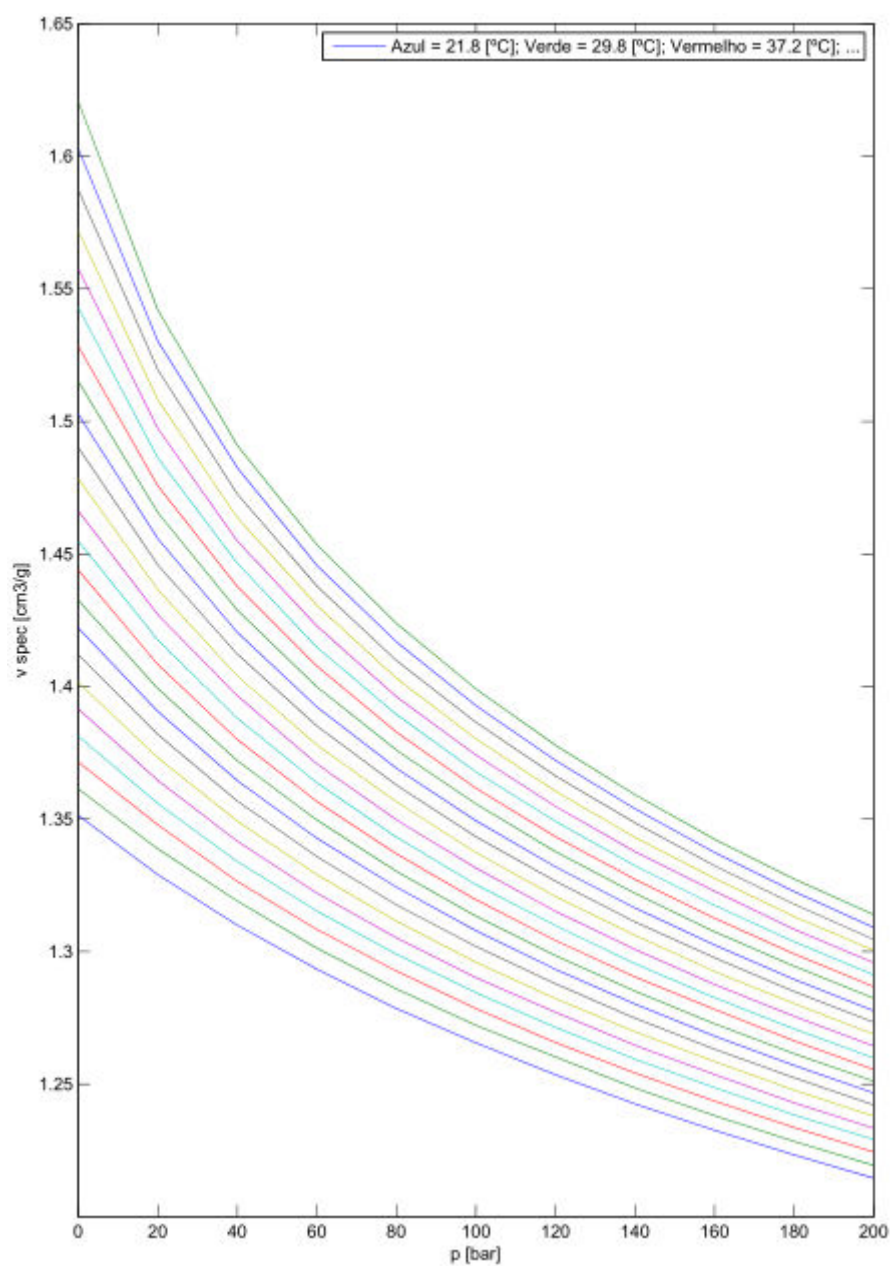





Figura 52 - Variação do volume específico em função da pressão, para diferentes temperaturas, do n-Undecane.

Tabela 22 - Variação do volume específico do n-Undecane em função da pressão e temperatura.

n - Undecane ( $C_{11}H_{24}$ )											
TP	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
21,8	1,3514	1,329	1,31	1,2934	1,2785	1,2656	1,2535	1,2426	1,2326	1,2233	1,2145
29,8	1,3614	1,3387	1,3191	1,3013	1,2859	1,2722	1,2603	1,2485	1,2381	1,2284	1,2194
37,2	1,3715	1,3478	1,3265	1,3084	1,2927	1,2785	1,2657	1,2542	1,2436	1,2336	1,2244
44,2	1,3813	1,3559	1,334	1,3153	1,299	1,2845	1,2714	1,2594	1,2487	1,2384	1,2291
51,6	1,3916	1,3646	1,3416	1,3221	1,3052	1,2902	1,2771	1,2646	1,2536	1,243	1,2334
58,6	1,4016	1,3731	1,3492	1,329	1,3115	1,296	1,2823	1,2697	1,2585	1,2477	1,2379
65,9	1,412	1,3819	1,3568	1,3358	1,3176	1,3019	1,2878	1,2749	1,2632	1,2524	1,2422
72,9	1,4221	1,3906	1,3645	1,3428	1,3243	1,3079	1,2933	1,2802	1,2681	1,2571	1,2467
80,1	1,4326	1,3992	1,372	1,3496	1,3303	1,3134	1,2985	1,2851	1,2728	1,2615	1,2511
86,9	1,4439	1,4083	1,38	1,3566	1,3369	1,3196	1,3042	1,2904	1,2782	1,2663	1,2555
94,4	1,4549	1,4176	1,388	1,3637	1,3432	1,3253	1,3098	1,2954	1,2826	1,2708	1,2599
101,3	1,4662	1,4271	1,3965	1,3708	1,3497	1,3315	1,3152	1,3008	1,2876	1,2756	1,2644
108,6	1,4783	1,4365	1,404	1,3779	1,3565	1,3374	1,3208	1,3061	1,2925	1,2804	1,2688
115,7	1,4902	1,4459	1,4122	1,3851	1,3628	1,3433	1,3266	1,3112	1,2977	1,2849	1,2733
122,8	1,5027	1,4558	1,4204	1,3923	1,3692	1,3494	1,332	1,3164	1,3025	1,2895	1,2777
129,7	1,5151	1,4656	1,4288	1,3999	1,376	1,3557	1,3377	1,322	1,3075	1,2945	1,2824
136,7	1,5283	1,4757	1,4377	1,4077	1,3828	1,3616	1,3433	1,3272	1,3126	1,2991	1,2868
144,3	1,5429	1,4862	1,4465	1,4148	1,3895	1,3678	1,3491	1,3324	1,3175	1,3037	1,2912
151,5	1,5576	1,4973	1,4549	1,4228	1,3962	1,3741	1,3548	1,3377	1,3228	1,3084	1,2958
158,3	1,5719	1,5081	1,4637	1,4306	1,4031	1,3803	1,3605	1,3431	1,3276	1,3132	1,3005
165,4	1,5874	1,5195	1,4726	1,4379	1,4098	1,3865	1,3663	1,3486	1,3324	1,3179	1,3046
172,5	1,603	1,5303	1,4825	1,4457	1,4169	1,3928	1,3721	1,3539	1,3374	1,3226	1,3091
179,8	1,6207	1,542	1,491	1,4535	1,4238	1,3991	1,3778	1,3592	1,3424	1,3274	1,3139
186,6	1,637	1,5533	1,5001	1,4621	1,4308	1,4056	1,3841	1,3649	1,348	1,3324	1,3184
193,9	1,6555	1,5655	1,5097	1,4696	1,4384	1,4118	1,3895	1,3701	1,3532	1,3371	1,3227
201,3	1,675	1,578	1,5193	1,4777	1,4449	1,4182	1,3953	1,3755	1,3578	1,3421	1,3275

**Legenda:**

-  - Fase Líquida
-  - Zona de transição
-  - Fase Sólida

**n-Tetradecane ( $C_{14}H_{30}$ ) ( $T_F = 4$  a  $6^\circ C$ )**

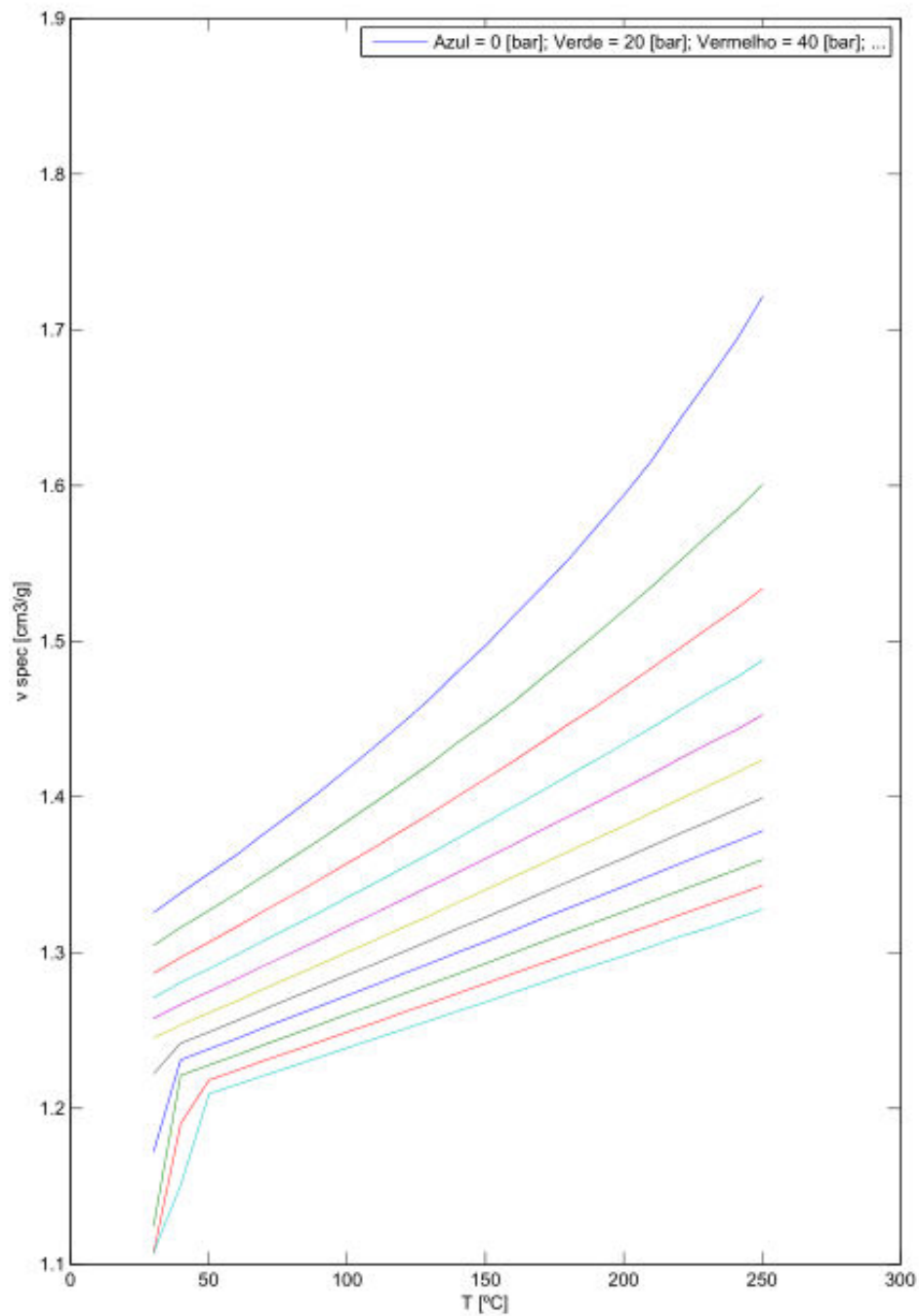


Figura 53 - Variação do volume específico em função da temperatura, para diferentes pressões, do n-Tetradecane.

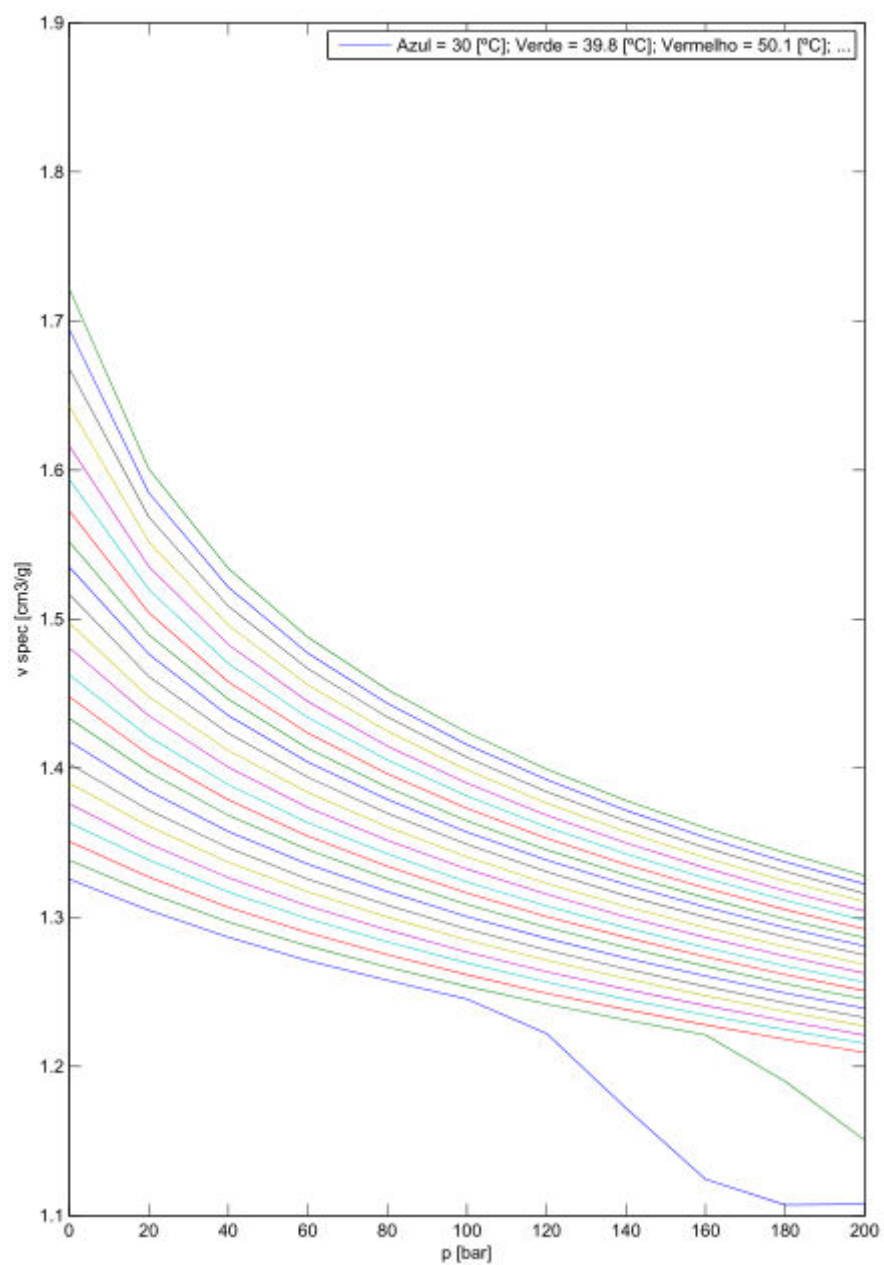


Figura 54 - Variação do volume específico em função da pressão, para diferentes temperaturas, do n-Tetradecane.

Tabela 23 - Variação do volume específico do n-Tetradecane em função da pressão e temperatura.

n - Tetradecane (C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> )											
TP	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
30,0	1,3257	1,3049	1,2868	1,2711	1,2579	1,2452	1,2222	1,1721	1,1244	1,1072	1,1076
39,8	1,3384	1,3163	1,2970	1,2809	1,2668	1,2537	1,2420	1,2313	1,2212	1,1902	1,1506
50,1	1,3509	1,3272	1,3069	1,2898	1,2750	1,2616	1,2492	1,2383	1,2279	1,2184	1,2095
60,5	1,3634	1,3386	1,3172	1,2991	1,2836	1,2694	1,2567	1,2451	1,2345	1,2247	1,2156
69,8	1,3763	1,3494	1,3267	1,3077	1,2916	1,2768	1,2636	1,2519	1,2408	1,2306	1,2211
80,3	1,3900	1,3612	1,3370	1,3171	1,3002	1,2850	1,2713	1,2590	1,2476	1,2370	1,2272
89,8	1,4031	1,3722	1,3468	1,3258	1,3082	1,2922	1,2782	1,2655	1,2537	1,2427	1,2328
100,3	1,4181	1,3849	1,3577	1,3357	1,3173	1,3006	1,2860	1,2728	1,2607	1,2493	1,2391
110,8	1,4335	1,3975	1,3686	1,3455	1,3260	1,3087	1,2934	1,2799	1,2673	1,2556	1,2452
120,3	1,4480	1,4092	1,3789	1,3545	1,3343	1,3164	1,3006	1,2866	1,2736	1,2617	1,2508
129,8	1,4628	1,4211	1,3890	1,3636	1,3426	1,3238	1,3077	1,2931	1,2798	1,2675	1,2564
140,1	1,4810	1,4353	1,4007	1,3737	1,3516	1,3324	1,3156	1,3004	1,2866	1,2741	1,2626
150,3	1,4976	1,4480	1,4120	1,3839	1,3607	1,3407	1,3229	1,3073	1,2932	1,2803	1,2685
160,5	1,5167	1,4616	1,4236	1,3940	1,3699	1,3491	1,3308	1,3146	1,3003	1,2869	1,2748
170,6	1,5351	1,4767	1,4354	1,4042	1,3792	1,3573	1,3385	1,3220	1,3070	1,2933	1,2808
179,7	1,5520	1,4897	1,4464	1,4135	1,3873	1,3648	1,3454	1,3285	1,3131	1,2990	1,2864
189,9	1,5729	1,5045	1,4581	1,4237	1,3963	1,3732	1,3531	1,3355	1,3197	1,3053	1,2923
200,0	1,5940	1,5199	1,4704	1,4341	1,4057	1,3815	1,3607	1,3426	1,3263	1,3115	1,2980
210,2	1,6162	1,5354	1,4829	1,4447	1,4150	1,3901	1,3685	1,3499	1,3332	1,3179	1,3043
220,5	1,6431	1,5520	1,4960	1,4561	1,4249	1,3989	1,3767	1,3574	1,3401	1,3245	1,3105
230,8	1,6683	1,5686	1,5088	1,4668	1,4344	1,4073	1,3843	1,3647	1,3468	1,3309	1,3160
241,2	1,6946	1,5847	1,5215	1,4773	1,4436	1,4160	1,3924	1,3718	1,3536	1,3373	1,3225
250,3	1,7217	1,6008	1,5341	1,4880	1,4529	1,4241	1,3995	1,3785	1,3600	1,3433	1,3280

**Legenda:**

- Fase Líquida
- Zona de transição
- Fase Sólida

# **n-Hexadecane ( $C_{16}H_{34}$ ) ( $T_F = 16$ a $18^\circ C$ )**

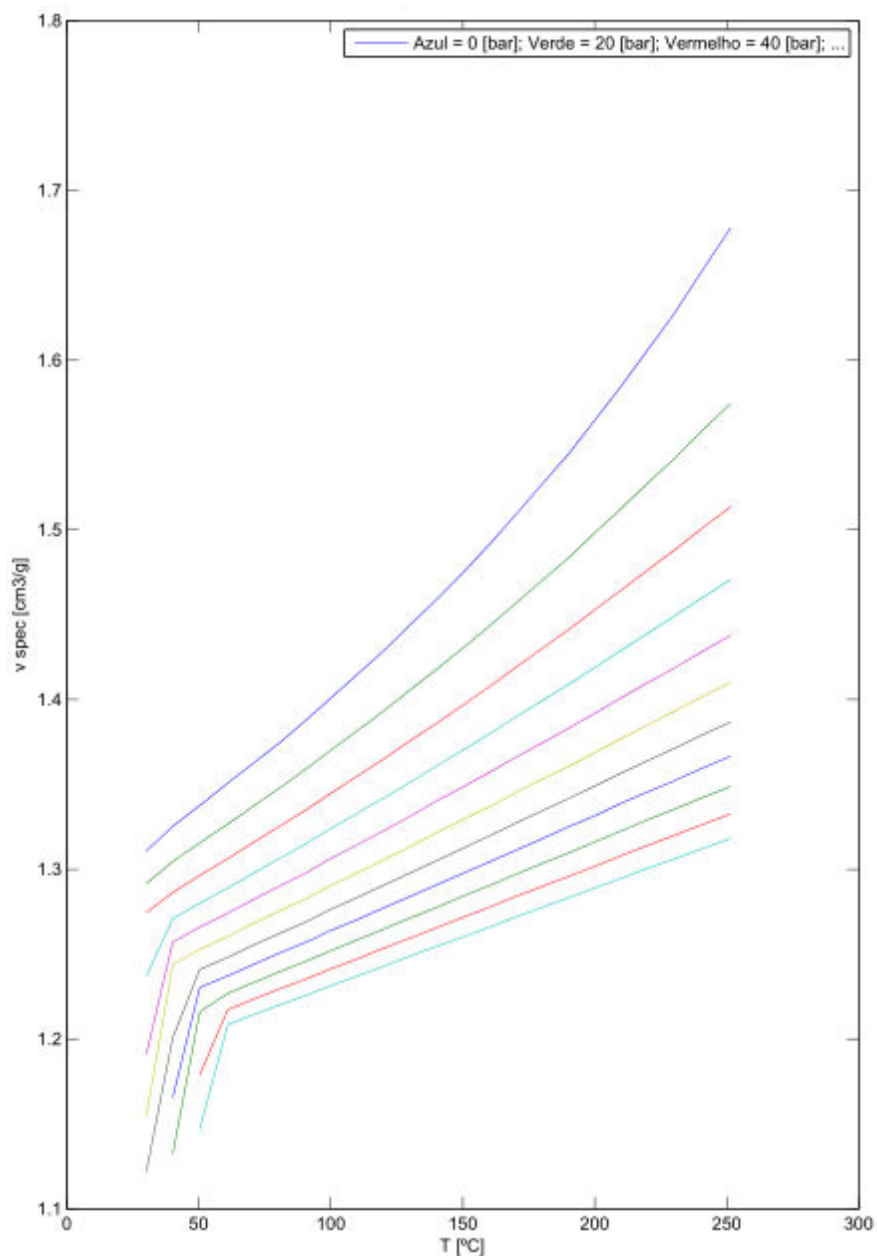


Figura 55 - Variação do volume em função da temperatura, para diferentes pressões, do n-Hexadecane.



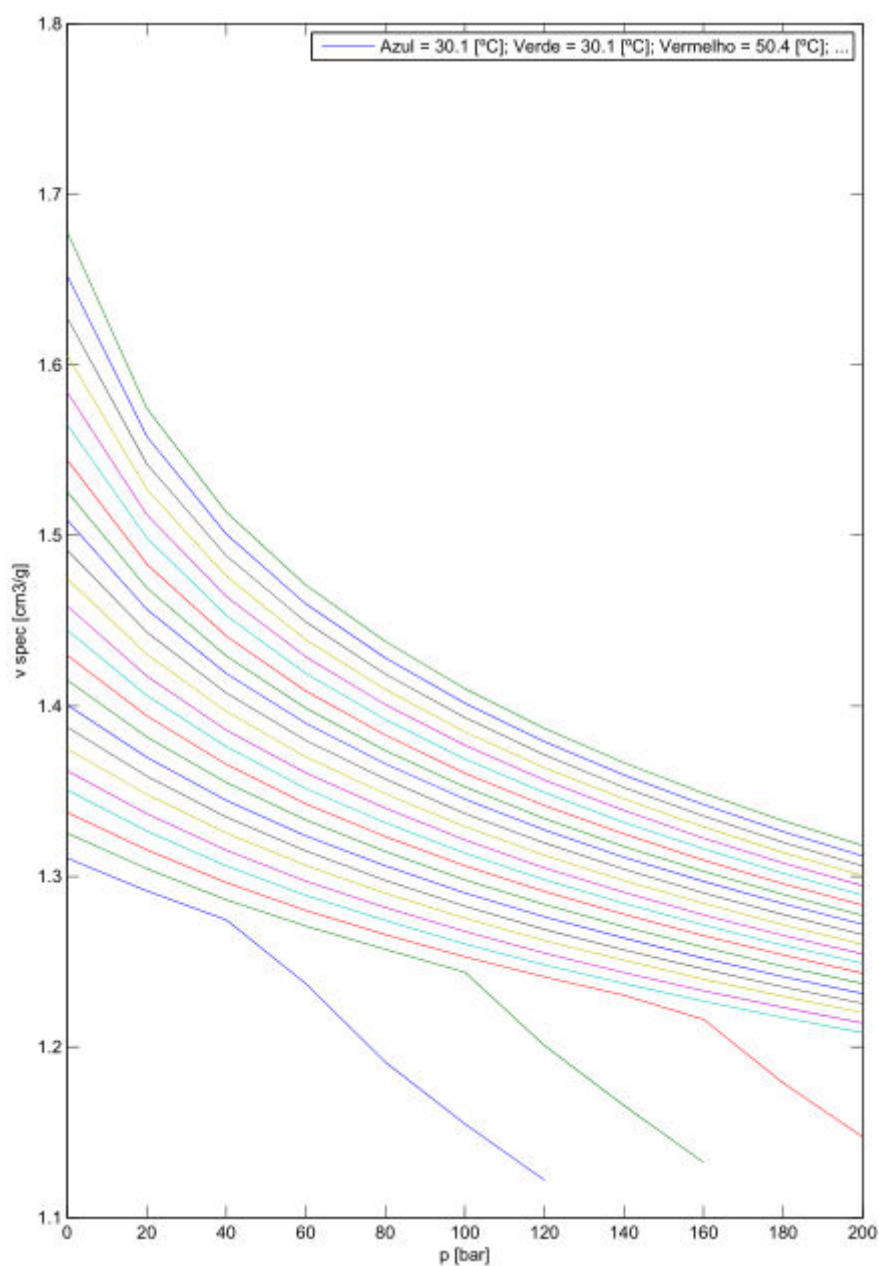


Figura 56 - Variação do volume em função da pressão, para diferentes temperaturas, do n-Hexadecane.

Tabela 24 - Variação do volume específico do n-Hexadecane em função da pressão e temperatura.

n - Hexadecane (C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> )											
TP	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
30,1	1,3108	1,2916	1,2746	1,2371	1,1911	1,1550	1,1220				
40,1	1,3254	1,3046	1,2864	1,2710	1,2573	1,2439	1,2009	1,1657	1,1324		
50,4	1,3376	1,3157	1,2965	1,2801	1,2660	1,2529	1,2411	1,2304	1,2162	1,1790	1,1473
60,9	1,3508	1,3267	1,3063	1,2890	1,2742	1,2604	1,2482	1,2372	1,2269	1,2173	1,2084
70,2	1,3621	1,3368	1,3155	1,2973	1,2818	1,2678	1,2551	1,2436	1,2330	1,2232	1,2141
80,8	1,3748	1,3481	1,3256	1,3066	1,2903	1,2756	1,2625	1,2509	1,2398	1,2297	1,2202
90,4	1,3876	1,3589	1,3348	1,3150	1,2978	1,2826	1,2690	1,2569	1,2458	1,2353	1,2256
99,8	1,4006	1,3700	1,3446	1,3238	1,3063	1,2904	1,2764	1,2639	1,2520	1,2413	1,2314
110,2	1,4152	1,3818	1,3551	1,3332	1,3147	1,2980	1,2836	1,2706	1,2585	1,2474	1,2373
120,8	1,4298	1,3942	1,3658	1,3426	1,3234	1,3063	1,2913	1,2778	1,2653	1,2540	1,2433
130,4	1,4446	1,4061	1,3762	1,3517	1,3316	1,3137	1,2981	1,2843	1,2716	1,2597	1,2491
139,9	1,4586	1,4175	1,3859	1,3608	1,3401	1,3215	1,3051	1,2908	1,2775	1,2655	1,2545
150	1,4747	1,4303	1,3967	1,3702	1,3485	1,3293	1,3124	1,2976	1,2842	1,2717	1,2602
160	1,4913	1,4433	1,4076	1,3798	1,3571	1,3369	1,3197	1,3043	1,2904	1,2777	1,2660
170,1	1,5090	1,4568	1,4191	1,3898	1,3660	1,3454	1,3273	1,3113	1,2971	1,2841	1,2720
179,3	1,5257	1,4693	1,4293	1,3987	1,3738	1,3525	1,3340	1,3176	1,3030	1,2895	1,2772
189,9	1,5443	1,4832	1,4410	1,4088	1,3830	1,3606	1,3416	1,3249	1,3096	1,2958	1,2833
200,2	1,5650	1,4986	1,4531	1,4191	1,3921	1,3689	1,3493	1,3317	1,3163	1,3019	1,2891
209,7	1,5840	1,5121	1,4642	1,4288	1,4007	1,3770	1,3565	1,3387	1,3225	1,3079	1,2947
219,8	1,6055	1,5272	1,4761	1,4388	1,4098	1,3849	1,3638	1,3455	1,3291	1,3140	1,3005
230,2	1,6276	1,5420	1,4881	1,4492	1,4187	1,3932	1,3713	1,3523	1,3355	1,3201	1,3062
240,5	1,6524	1,5581	1,5007	1,4599	1,4282	1,4016	1,3791	1,3595	1,3421	1,3264	1,3121
251,5	1,6780	1,5745	1,5136	1,4708	1,4378	1,4101	1,3868	1,3667	1,3489	1,3327	1,3182

**Legenda:**

- Fase Líquida
- Zona de transição
- Fase Sólida

**n-Tetracosane ( $C_{24}H_{50}$ ) ( $T_F = 49$  a  $51$  °C)**

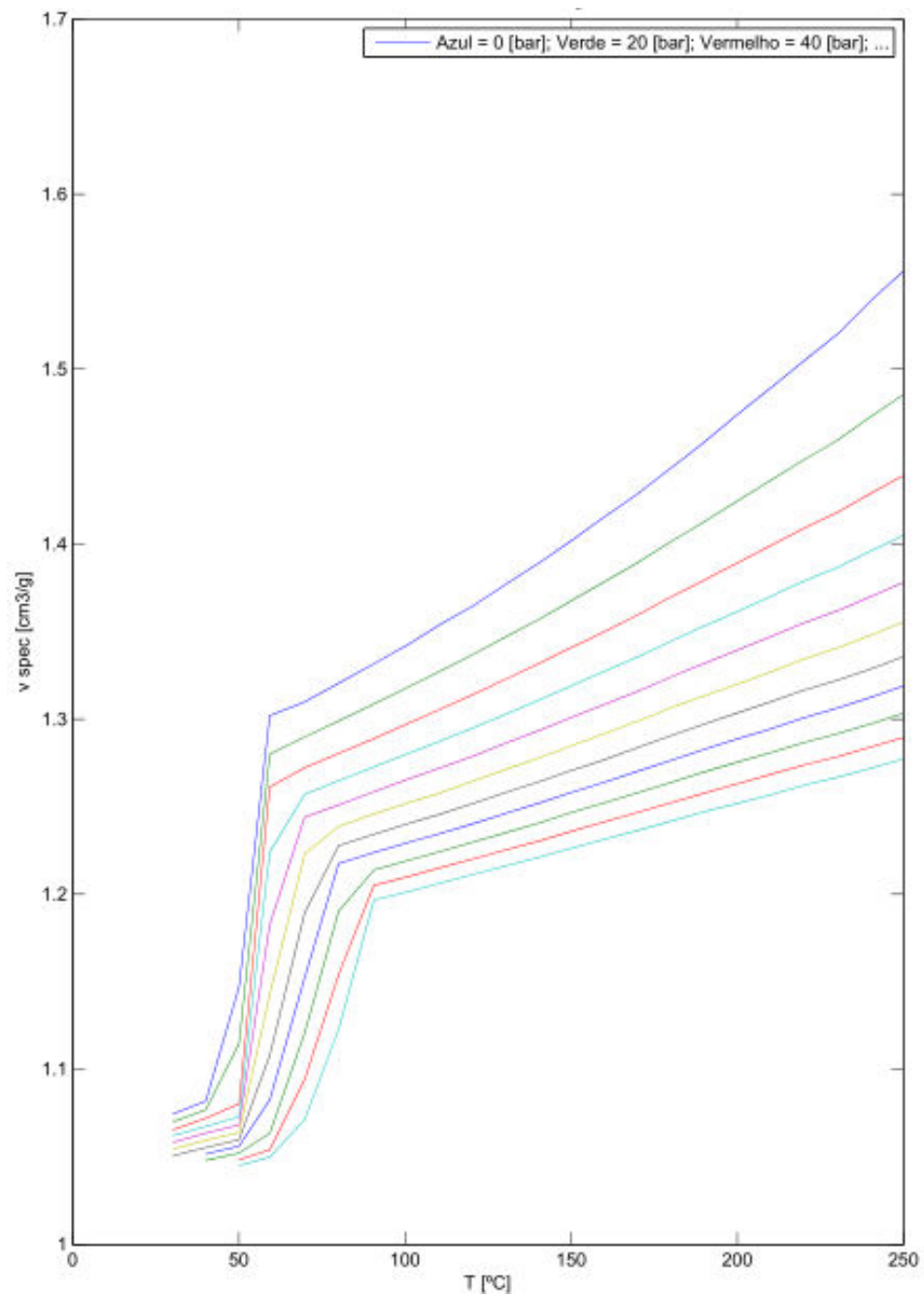


Figura 57 - Variação do volume em função da temperatura, para diferentes pressões, do n-Tetracosane.

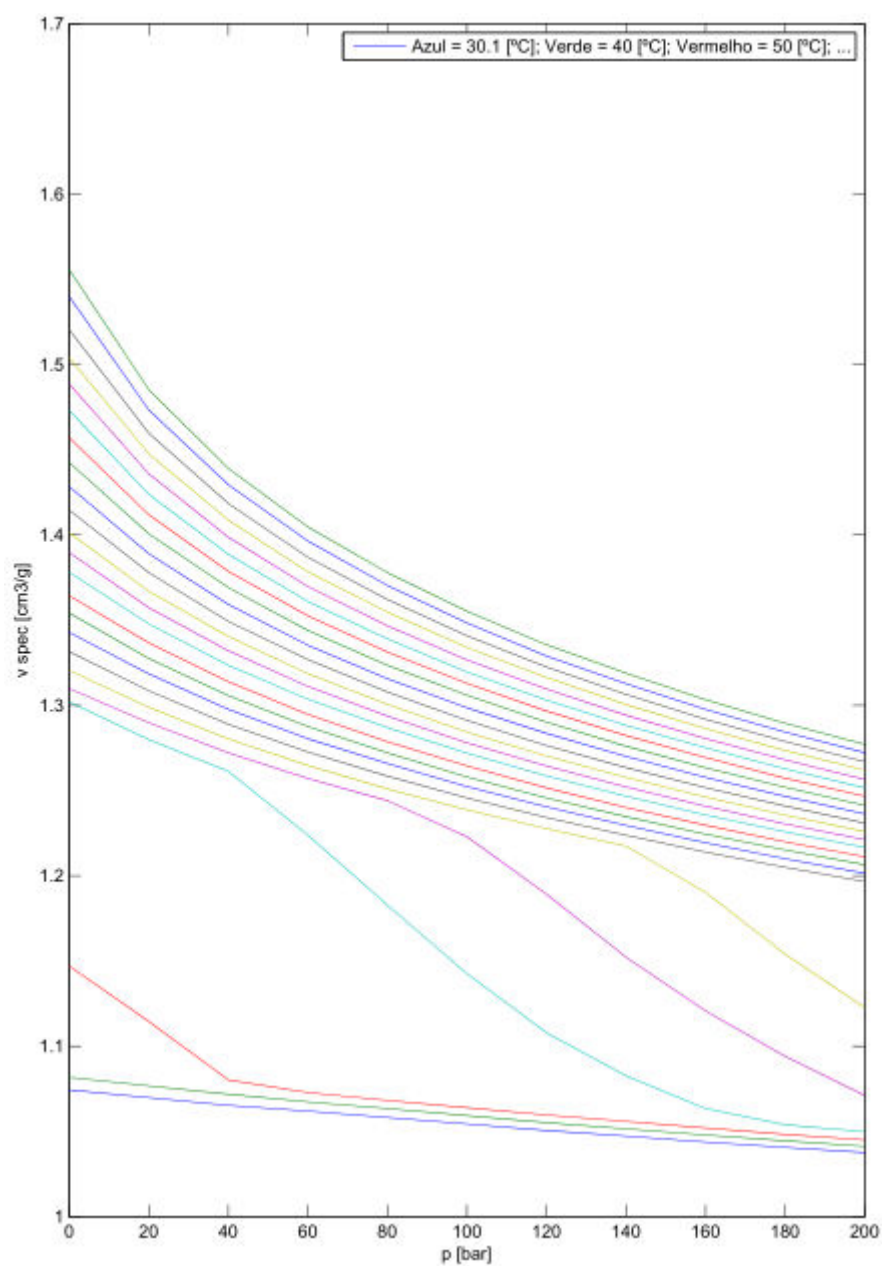
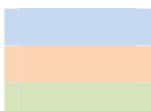


Figura 58 - Variação do volume em função da pressão, para diferentes temperaturas, do n-Tetracosane.

Tabela 25 - Variação do volume específico do n-Tetracosane em função da pressão e temperatura.

T/P	n - Tetracosane (C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> )										
	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
30,1	1,0744	1,0699	1,0653	1,062	1,0582	1,0544	1,0505	1,0473	1,0438	1,0407	1,0376
40	1,0818	1,0768	1,0719	1,0674	1,0634	1,0593	1,0552	1,0516	1,0479	1,0445	1,0413
50	1,147	1,1146	1,0802	1,0729	1,0682	1,0639	1,0597	1,056	1,0521	1,0483	1,045
59,3	1,3021	1,28	1,2613	1,224	1,1828	1,1427	1,108	1,0826	1,0634	1,054	1,0498
69,8	1,3099	1,2898	1,2722	1,2571	1,2441	1,223	1,1893	1,1523	1,1207	1,0941	1,0711
80	1,3205	1,299	1,2804	1,2648	1,251	1,2387	1,2277	1,2175	1,1903	1,1541	1,1227
90,6	1,3316	1,3087	1,289	1,2727	1,2586	1,2458	1,2342	1,2238	1,2139	1,2051	1,1966
101,1	1,3429	1,3185	1,2977	1,2805	1,2659	1,2524	1,2405	1,2296	1,2195	1,2101	1,2015
110,7	1,3543	1,3276	1,3058	1,2876	1,2722	1,258	1,2458	1,2347	1,2244	1,2152	1,2065
120,2	1,3644	1,3367	1,3139	1,2948	1,2787	1,2645	1,2517	1,2401	1,2297	1,22	1,2112
131,2	1,3782	1,3479	1,3236	1,3036	1,287	1,272	1,2587	1,2467	1,2357	1,2258	1,2167
140,6	1,3897	1,3574	1,3321	1,3112	1,2938	1,2781	1,2644	1,2522	1,2409	1,2305	1,2212
149,5	1,4012	1,3671	1,3405	1,3187	1,3006	1,2843	1,2703	1,2578	1,2463	1,2356	1,226
159,4	1,4147	1,3779	1,3494	1,3269	1,3079	1,2912	1,2765	1,2636	1,2518	1,241	1,231
169,7	1,4284	1,3891	1,3593	1,3354	1,3157	1,2986	1,2836	1,2701	1,2578	1,2466	1,2363
179,4	1,4426	1,4007	1,3692	1,344	1,3236	1,306	1,2902	1,2761	1,2634	1,252	1,2414
189,3	1,4571	1,4119	1,3787	1,3526	1,3313	1,3129	1,2967	1,2823	1,2694	1,2573	1,2467
199,4	1,4731	1,4239	1,3887	1,361	1,3391	1,3197	1,3032	1,2884	1,2752	1,2628	1,2516
209,6	1,4886	1,4359	1,3987	1,3698	1,3468	1,3267	1,3096	1,2942	1,2806	1,2681	1,2565
219,6	1,504	1,4477	1,4087	1,3785	1,3547	1,3341	1,3164	1,3005	1,2864	1,2736	1,262
230,4	1,5204	1,4598	1,4185	1,387	1,3621	1,3409	1,3225	1,3065	1,2919	1,2788	1,2669
240,6	1,54	1,4734	1,4295	1,3965	1,3704	1,3484	1,329	1,3128	1,2976	1,2843	1,2723
249,8	1,5557	1,4853	1,4391	1,4048	1,378	1,3553	1,3356	1,3189	1,3034	1,2895	1,2772

**Legenda:**

 - Fase Líquida  
 - Zona de transição  
 - Fase Sólida

# **n-Hexatriacotane ( $C_{36}H_{74}$ ) ( $T_F = 74$ a $76$ °C)**

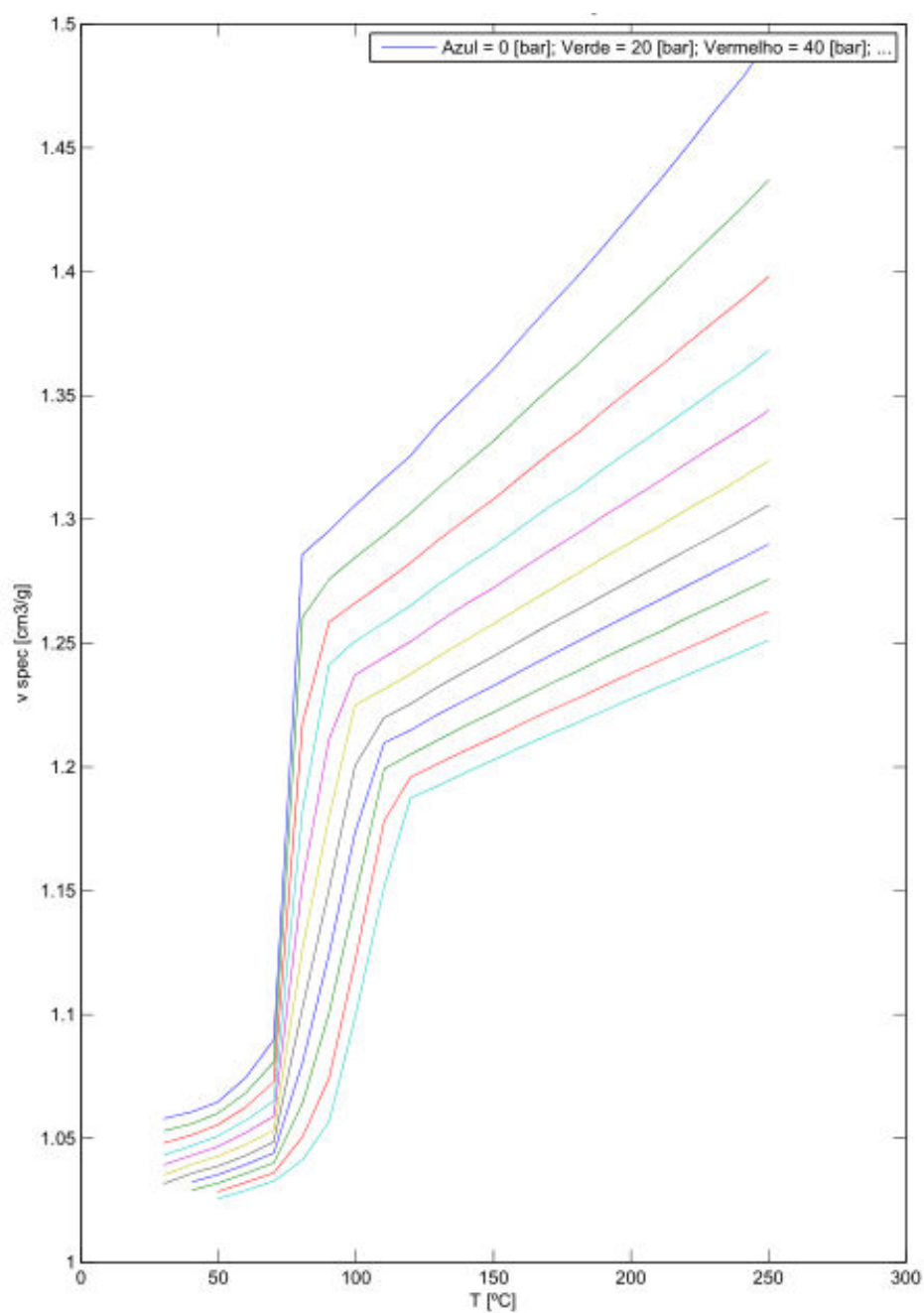


Figura 59 - Variação do volume em função da temperatura, para diferentes pressões, do n-Hexatriacotane.

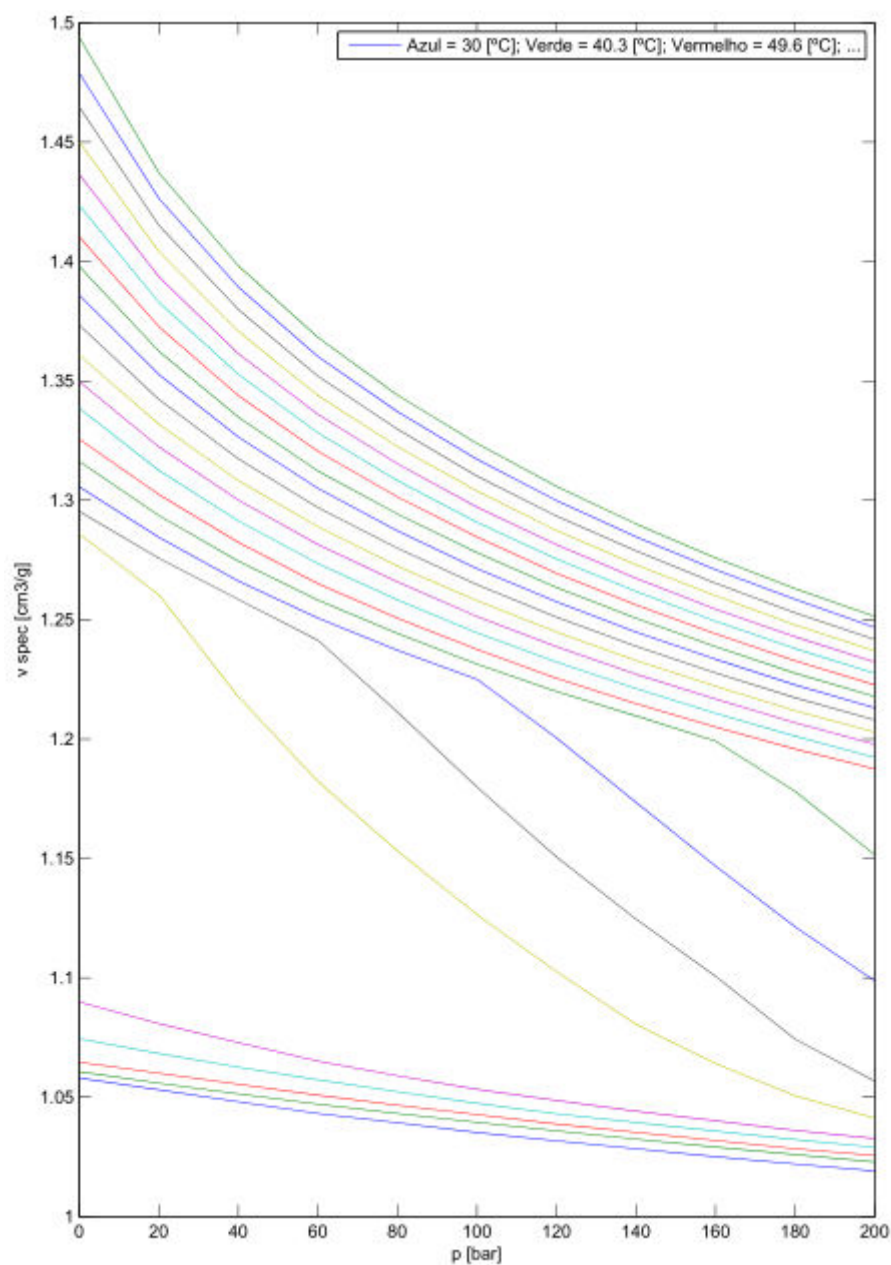


Figura 60 - Variação do volume em função da pressão, para diferentes temperaturas, do n-Hexatriacotane.

Tabela 26 - Variação do volume específico do n-Hexatriacotane em função da pressão e temperatura.

n - Hexatriacotane (C <sub>36</sub> H <sub>74</sub> )											
TP	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
30	1,058	1,0531	1,0481	1,0432	1,0393	1,0352	1,0317	1,0284	1,0251	1,0221	1,0191
40,3	1,0607	1,0559	1,0514	1,0471	1,0432	1,0395	1,0359	1,0324	1,0291	1,026	1,0229
49,6	1,0647	1,0601	1,0554	1,0509	1,0467	1,0427	1,0388	1,0353	1,0319	1,0284	1,0256
59,9	1,0745	1,0683	1,0626	1,0573	1,0523	1,0475	1,0431	1,0394	1,0358	1,0323	1,029
70,1	1,0899	1,0809	1,0729	1,0651	1,059	1,0533	1,0486	1,0442	1,0401	1,0361	1,0327
80,5	1,286	1,2605	1,2177	1,1823	1,1532	1,1265	1,1026	1,0805	1,0641	1,0506	1,0413
90,2	1,2954	1,2758	1,2585	1,2414	1,2113	1,1799	1,1507	1,1246	1,1006	1,0743	1,0568
99,6	1,3057	1,2845	1,2662	1,2507	1,2372	1,225	1,2005	1,1735	1,1468	1,1214	1,0988
110,2	1,3163	1,2937	1,2745	1,2582	1,2443	1,2314	1,2199	1,2097	1,1992	1,1781	1,1516
119,8	1,3256	1,3024	1,2824	1,2651	1,2506	1,2376	1,2255	1,2148	1,2051	1,1959	1,1875
129,7	1,3386	1,3126	1,2914	1,2735	1,2583	1,2445	1,2323	1,2212	1,2108	1,2012	1,1924
140	1,3498	1,3224	1,3001	1,2815	1,2658	1,2513	1,2387	1,2272	1,2168	1,2069	1,1978
150,2	1,3609	1,3319	1,3083	1,2889	1,2725	1,258	1,2448	1,2329	1,2222	1,2119	1,2029
160,1	1,3734	1,3423	1,3174	1,297	1,28	1,2647	1,2511	1,2389	1,2277	1,2173	1,208
170,3	1,3859	1,3527	1,3265	1,305	1,2872	1,2714	1,2575	1,2448	1,2334	1,2227	1,2131
180,5	1,398	1,3625	1,3348	1,3123	1,2943	1,2781	1,2635	1,2506	1,2387	1,2276	1,2179
190,2	1,4104	1,3728	1,3439	1,3205	1,3015	1,2846	1,2694	1,2562	1,2441	1,2328	1,2227
200,2	1,4235	1,383	1,3527	1,3283	1,3083	1,2908	1,2754	1,2618	1,2494	1,2379	1,2275
210,2	1,4365	1,3936	1,3614	1,336	1,3153	1,2972	1,2814	1,2674	1,2544	1,2428	1,2323
220,1	1,4501	1,4043	1,3707	1,3439	1,3225	1,3039	1,2874	1,273	1,26	1,2478	1,2369
230,4	1,4647	1,4152	1,3799	1,352	1,3298	1,3101	1,2934	1,2788	1,2653	1,2529	1,2418
241	1,4789	1,4265	1,3893	1,3603	1,3372	1,3172	1,2999	1,2847	1,2709	1,2585	1,2468
250,2	1,494	1,4372	1,3982	1,3682	1,3441	1,3238	1,3058	1,2901	1,2759	1,263	1,2513

**Legenda:**

- Fase Líquida
- Zona de transição
- Fase Sólida



**n-Tetratetracotane ( $C_{44}H_{90}$ ) ( $T_F = 85$  a  $87^\circ C$ )**

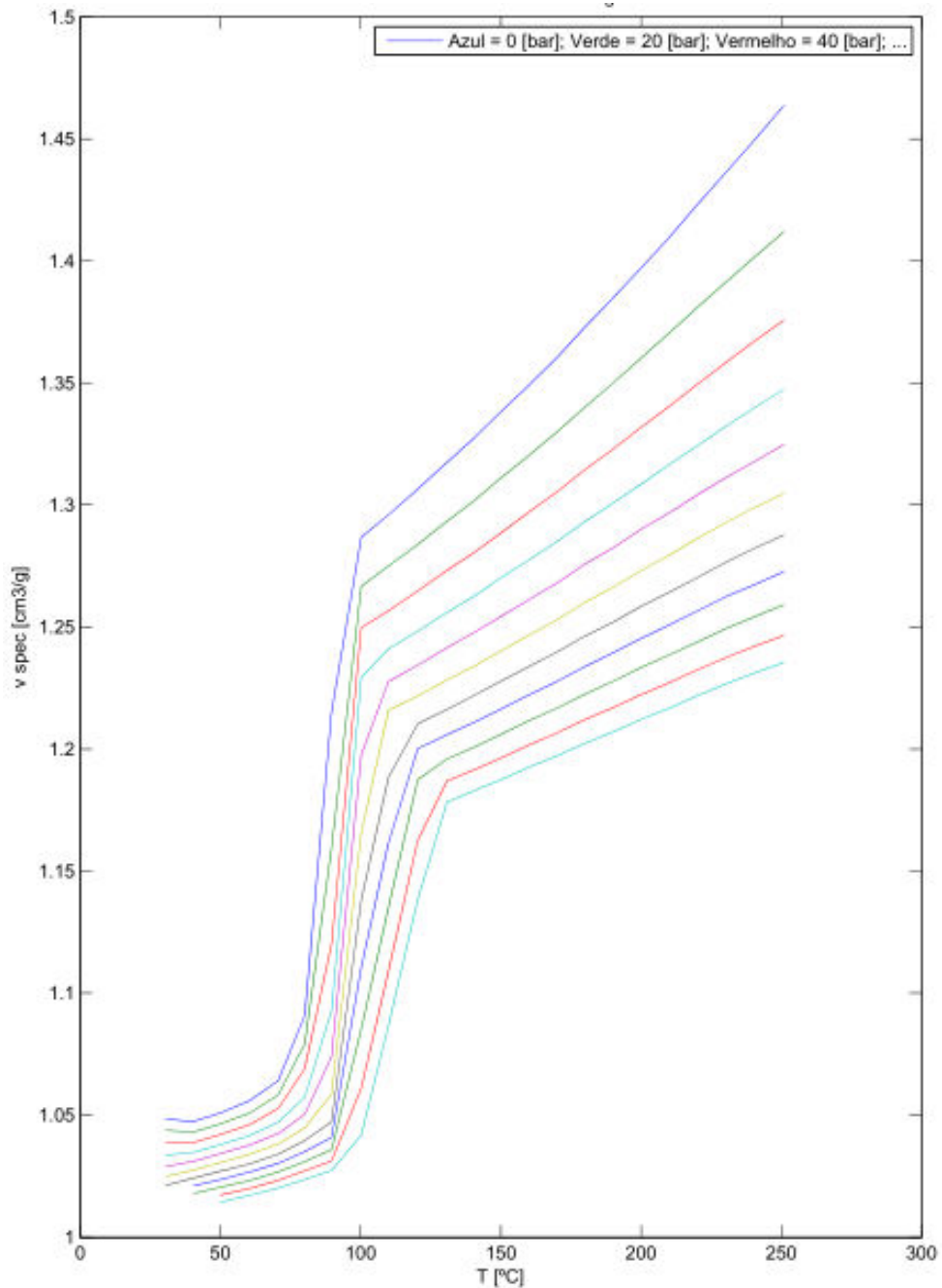


Figura 61 - Variação do volume em função da temperatura, para diferentes pressões, do n-Tetratetracotane.

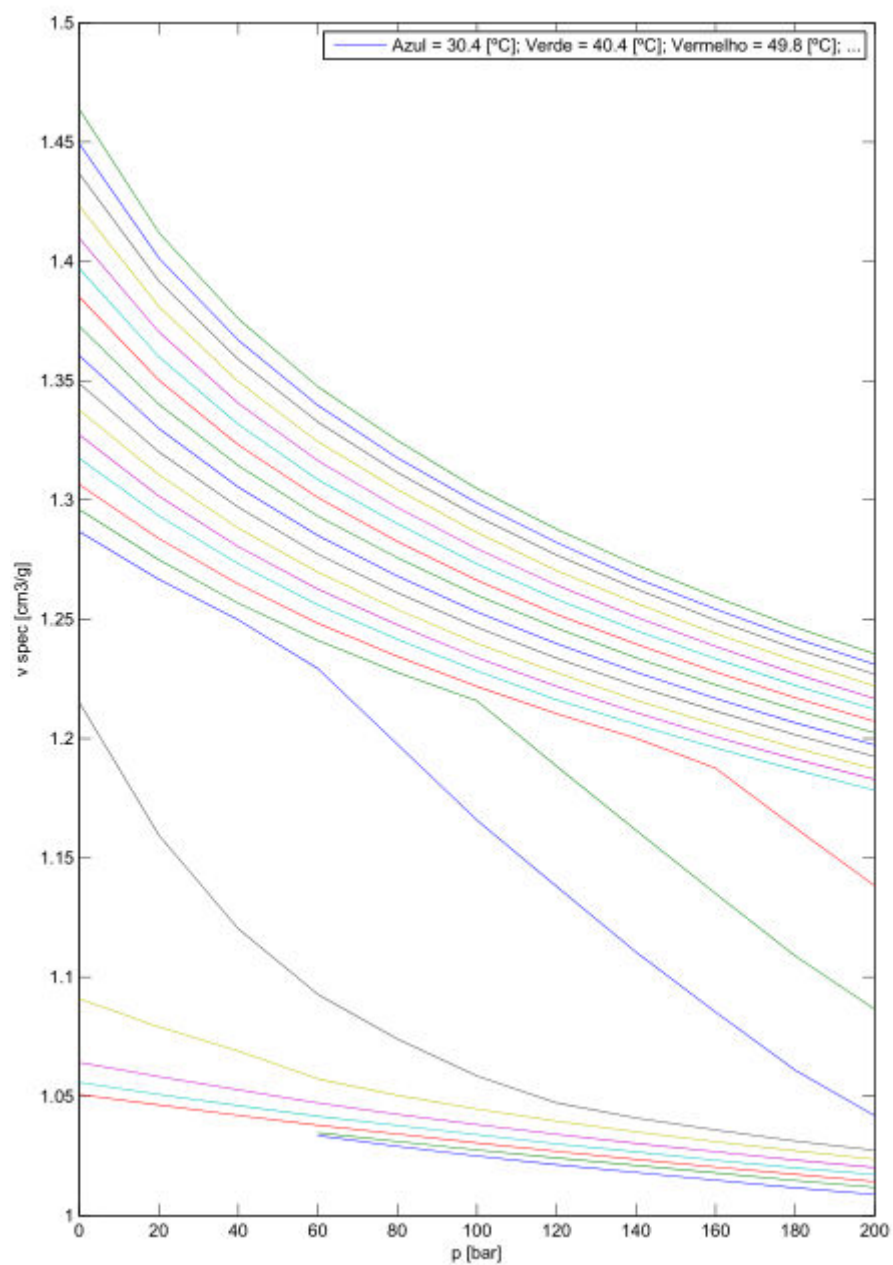


Figura 62 - Variação do volume em função da pressão, para diferentes temperaturas, do n-Tetratetracotane.

Tabela 27 - Variação do volume específico do n-Tetratetracotane em função da pressão e temperatura.

n - Tetratetracotane (C <sub>44</sub> H <sub>90</sub> )											
TP	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
30,4	1,0484	1,0438	1,039	1,0336	1,029	1,025	1,0213	1,0181	1,0149	1,0117	1,0089
40,4	1,0474	1,0431	1,0388	1,0348	1,0311	1,0275	1,0242	1,0211	1,0179	1,0147	1,0119
49,8	1,0508	1,0464	1,042	1,0379	1,0342	1,0305	1,027	1,0236	1,0204	1,0173	1,0143
60,4	1,0559	1,0508	1,0461	1,0417	1,0378	1,034	1,0301	1,0267	1,0232	1,02	1,0172
70,6	1,0642	1,0583	1,0528	1,0472	1,0425	1,0382	1,0341	1,0303	1,0268	1,0233	1,0202
80	1,0909	1,0792	1,069	1,0573	1,0504	1,0447	1,0396	1,0351	1,031	1,0272	1,0237
89,6	1,2152	1,1595	1,1202	1,0928	1,0741	1,0586	1,0473	1,0409	1,0359	1,0313	1,0274
100,2	1,2868	1,2667	1,2497	1,2293	1,1976	1,1658	1,138	1,1105	1,0853	1,061	1,0419
109,9	1,296	1,275	1,2567	1,2411	1,2277	1,2158	1,1884	1,1615	1,135	1,1089	1,0866
120,4	1,3065	1,2838	1,2648	1,2483	1,2344	1,2218	1,2104	1,2001	1,1875	1,1626	1,1383
130,8	1,3175	1,2934	1,2733	1,256	1,2416	1,2283	1,2163	1,2059	1,196	1,1869	1,1783
140,3	1,3273	1,3016	1,2804	1,2626	1,2477	1,2339	1,2219	1,2109	1,2007	1,1914	1,1829
149,5	1,3377	1,3106	1,2881	1,2698	1,254	1,2399	1,2276	1,2161	1,2058	1,1961	1,1873
159,8	1,3489	1,3202	1,297	1,2773	1,2611	1,2466	1,2337	1,2221	1,2115	1,2016	1,1925
170	1,3605	1,33	1,3054	1,2851	1,2681	1,253	1,2398	1,2278	1,2168	1,2066	1,1973
179,9	1,3728	1,3401	1,3144	1,2932	1,2758	1,2601	1,2463	1,2338	1,2225	1,2121	1,2024
190,2	1,3851	1,3502	1,3231	1,301	1,2826	1,2664	1,2521	1,2396	1,2279	1,2171	1,2072
199,9	1,397	1,3601	1,3317	1,3085	1,29	1,2732	1,2584	1,2453	1,2334	1,2223	1,2122
210	1,4097	1,3705	1,3405	1,3165	1,2968	1,2795	1,2643	1,2509	1,2386	1,2272	1,2167
220,2	1,4233	1,3811	1,3496	1,3245	1,3043	1,2864	1,2704	1,2567	1,244	1,2326	1,222
230,7	1,4368	1,3918	1,3588	1,3327	1,3115	1,2931	1,2769	1,2627	1,2496	1,2377	1,2269
240,2	1,4493	1,4014	1,367	1,3397	1,3177	1,2988	1,2822	1,2672	1,2542	1,242	1,2311
251	1,4638	1,4121	1,3759	1,3475	1,3249	1,3048	1,2878	1,2728	1,2593	1,2467	1,2355

**Legenda:**

- Fase Líquida
- Zona de transição
- Fase Sólida